

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6729481号
(P6729481)

(45) 発行日 令和2年7月22日 (2020.7.22)

(24) 登録日 令和2年7月6日 (2020.7.6)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	
HO 1 M 10/04 (2006.01)	HO 1 M 10/04	Z
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66	A
請求項の数 18 (全 24 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2017-90091 (P2017-90091)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成29年4月28日 (2017.4.28)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2018-190530 (P2018-190530A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成30年11月29日 (2018.11.29)	(74) 代理人	100101203
審査請求日	平成30年11月15日 (2018.11.15)		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	長谷川 元
			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	松下 祐貴
			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】 積層電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層および負極集電体をこの順に有するセルを厚さ方向に複数有し、前記複数のセルが電氣的に並列接続された積層電池であって、

前記積層電池は、前記積層電池の表面側に位置する表面側セルと、前記表面側セルよりも中央側に位置する中央側セルとを有し、

前記表面側セルにおける前記正極集電体および前記負極集電体の接触抵抗は、前記中央側セルにおける前記正極集電体および前記負極集電体の接触抵抗よりも大きく、

前記積層電池に含まれる総セル数は、3以上であり、

前記セルは、充放電可能なセルである、積層電池。

【請求項 2】

前記表面側セルにおける前記正極集電体および前記負極集電体の少なくとも一方は、表面に、酸化物質層を有する、請求項 1 に記載の積層電池。

【請求項 3】

前記表面側セルにおける前記正極集電体は、表面に、炭素材料を含有する第 1 コート層を有し、

前記中央側セルにおける前記正極集電体は、表面に、炭素材料を含有する第 2 コート層を有する、請求項 1 に記載の積層電池。

【請求項 4】

10

20

前記第 1 コート層における前記炭素材料の含有量は、前記第 2 コート層における前記炭素材料の含有量よりも少ない、請求項 3 に請求項に記載の積層電池。

【請求項 5】

前記第 1 コート層の厚さは、前記第 2 コート層の厚さよりも大きい、請求項 3 または請求項 4 に記載の積層電池。

【請求項 6】

25℃における抵抗 R_{25} に対する 200℃における抵抗 R_{200} の割合を、 R_{200} / R_{25} とした場合に、

前記第 1 コート層の前記 R_{200} / R_{25} の値は、前記第 2 コート層の前記 R_{200} / R_{25} の値よりも大きい、請求項 3 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載の積層電池。

10

【請求項 7】

前記表面側セルにおける前記負極集電体は、表面に、炭素材料を含有する第 3 コート層を有し、

前記中央側セルにおける前記負極集電体は、表面に、炭素材料を含有する第 4 コート層を有する、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積層電池。

【請求項 8】

前記第 3 コート層における前記炭素材料の含有量は、前記第 4 コート層における前記炭素材料の含有量よりも少ない、請求項 7 に請求項に記載の積層電池。

【請求項 9】

20

前記第 3 コート層の厚さは、前記第 4 コート層の厚さよりも大きい、請求項 7 または請求項 8 に記載の積層電池。

【請求項 10】

25℃における抵抗 R_{25} に対する 200℃における抵抗 R_{200} の割合を、 R_{200} / R_{25} とした場合に、

前記第 3 コート層の前記 R_{200} / R_{25} の値は、前記第 4 コート層の前記 R_{200} / R_{25} の値よりも大きい、請求項 7 から請求項 9 までのいずれかの請求項に記載の積層電池。

【請求項 11】

前記表面側セルにおける前記正極集電体および前記負極集電体の一方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有し、他方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有さず、

30

前記表面側セルとは逆となるように、前記中央側セルにおける前記正極集電体および前記負極集電体の一方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有し、他方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有さない、請求項 1 に記載の積層電池。

【請求項 12】

前記複数のセルを、前記積層電池の厚さ方向に沿って、順に第 1 セル～第 N セル ($N \geq 3$) とした場合、

前記表面側セルは、第 1 セル～第 $(N/3)$ セルのセル領域 A に属するセルである、請求項 1 から請求項 11 までのいずれかの請求項に記載の積層電池。

40

【請求項 13】

前記中央側セルは、第 $(N/3) + 1$ セル～第 $(2N/3)$ セルのセル領域 B に属するセルである、請求項 12 に記載の積層電池。

【請求項 14】

前記セル領域 A における前記接触抵抗の平均値は、前記セル領域 B における前記接触抵抗の平均値よりも大きい、請求項 13 に記載の積層電池。

【請求項 15】

前記複数のセルを、前記積層電池の厚さ方向に沿って、順に第 1 セル～第 N セル ($N \geq 60$) とした場合、

前記表面側セルは、第 1 セル～第 20 セルのセル領域 C に属するセルである、請求項 1

50

から請求項 1 1 までのいずれかの請求項に記載の積層電池。

【請求項 1 6】

前記中央側セルは、第 2 1 セル～第 4 0 セルのセル領域 D に属するセルである、請求項 1 5 に記載の積層電池。

【請求項 1 7】

前記セル領域 C における前記接触抵抗の平均値は、前記セル領域 D における前記接触抵抗の平均値よりも大きい、請求項 1 6 に記載の積層電池。

【請求項 1 8】

前記負極活物質層は、負極活物質として S i または S i 合金を含有する、請求項 1 から請求項 1 7 までのいずれかの請求項に記載の積層電池。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本開示は、積層電池に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

正極集電体、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層および負極集電体をこの順に有するセルを厚さ方向に複数有する積層電池が知られている。例えば特許文献 1 には、正極集電体と正極合材層とを備えた正極層、固体電解質層、および負極集電体と負極合材層とを備えた負極層からなる単位セルを複数有するリチウムイオン二次電池が開示されている。さらに、特許文献 1 には、全固体電池の安全性を評価する方法として、釘刺し試験が開示されている。

20

【0 0 0 3】

また、例えば特許文献 2 には、正極集電体層、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層および負極集電体層を有している複数の全固体電池セルが、バイポーラ型又はモノポーラ型で接続されている積層型全固体電池の製造方法が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 4】

【特許文献 1】特開 2 0 1 6 - 2 0 7 6 1 4 号公報

30

【特許文献 2】特開 2 0 1 6 - 1 3 6 4 9 0 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0 0 0 5】

上述したように、全固体電池の安全性を評価する方法として、釘刺し試験が知られている。釘刺し試験は、導電性の釘を全固体電池に刺し、電池内で内部短絡が生じたときの変化（例えば温度変化）を観察する試験である。

【0 0 0 6】

本発明者等が、複数の全固体電池セルが電氣的に並列接続された積層電池に対する釘刺し試験を詳細に検討したところ、各セルの短絡部の抵抗（短絡抵抗）が、セルの位置によって大きく異なるという新たな知見を得た。短絡抵抗が小さいセルと、短絡抵抗が大きいセルとが混在すると、短絡抵抗が大きいセルから短絡抵抗が小さいセルに電流が流れ込む。以下、これを「回り込み電流」という場合がある。回り込み電流が発生すると、短絡抵抗が小さいセル（電流が流れ込んだセル）の温度が上昇する。

40

【0 0 0 7】

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制した積層電池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】

【0 0 0 8】

上記課題を解決するために、本開示においては、正極集電体、正極活物質層、固体電解

50

質層、負極活物質層および負極集電体をこの順に有するセルを厚さ方向に複数有し、上記複数のセルが電氣的に並列接続された積層電池であって、上記積層電池は、上記積層電池の表面側に位置する表面側セルと、上記表面側セルよりも中央側に位置する中央側セルとを有し、上記表面側セルにおける上記正極集電体および上記負極集電体の接触抵抗は、上記中央側セルにおける上記正極集電体および上記負極集電体の接触抵抗よりも大きい、積層電池を提供する。

【0009】

上記開示において、上記表面側セルにおける上記正極集電体および上記負極集電体の少なくとも一方は、表面に、酸化物層を有していても良い。

【0010】

上記開示において、上記表面側セルにおける上記正極集電体は、表面に、炭素材料を含有する第1コート層を有し、上記中央側セルにおける上記正極集電体は、表面に、炭素材料を含有する第2コート層を有していても良い。

【0011】

上記開示において、上記第1コート層における上記炭素材料の含有量は、上記第2コート層における上記炭素材料の含有量よりも少なくても良い。

【0012】

上記開示において、上記第1コート層の厚さは、上記第2コート層の厚さよりも大きくても良い。

【0013】

上記開示において、 25°C における抵抗 R_{25} に対する 200°C における抵抗 R_{200} の割合を、 R_{200}/R_{25} とした場合に、上記第1コート層の上記 R_{200}/R_{25} の値は、上記第2コート層の上記 R_{200}/R_{25} の値よりも大きくても良い。

【0014】

上記開示において、上記表面側セルにおける上記負極集電体は、表面に、炭素材料を含有する第3コート層を有し、上記中央側セルにおける上記負極集電体は、表面に、炭素材料を含有する第4コート層を有していても良い。

【0015】

上記開示において、上記第3コート層における上記炭素材料の含有量は、上記第4コート層における上記炭素材料の含有量よりも少なくても良い。

【0016】

上記開示において、上記第3コート層の厚さは、上記第4コート層の厚さよりも大きくても良い。

【0017】

上記開示において、 25°C における抵抗 R_{25} に対する 200°C における抵抗 R_{200} の割合を、 R_{200}/R_{25} とした場合に、上記第3コート層の上記 R_{200}/R_{25} の値は、上記第4コート層の上記 R_{200}/R_{25} の値よりも大きくても良い。

【0018】

上記開示において、上記表面側セルにおける上記正極集電体および上記負極集電体の一方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有し、他方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有さず、上記表面側セルとは逆となるように、上記中央側セルにおける上記正極集電体および上記負極集電体の一方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有し、他方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有さなくとも良い。

【0019】

本開示によれば、表面側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗が、中央側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗よりも大きいことから、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制した積層電池とすることができる。

【0020】

上記開示において、上記複数のセルを、上記積層電池の厚さ方向に沿って、順に第1セル～第Nセル($N \geq 3$)とした場合、上記表面側セルは、第1セル～第($N/3$)セルの

10

20

30

40

50

セル領域Aに属するセルであっても良い。

【0021】

上記開示において、上記中央側セルは、第 $(N/3)+1$ セル～第 $(2N/3)$ セルのセル領域Bに属するセルであっても良い。

【0022】

上記開示において、上記セル領域Aにおける上記接触抵抗の平均値は、上記セル領域Bにおける上記接触抵抗の平均値よりも大きくても良い。

【0023】

上記開示において、上記複数のセルを、上記積層電池の厚さ方向に沿って、順に第1セル～第Nセル($N \geq 60$)とした場合、上記表面側セルは、第1セル～第20セルのセル領域Cに属するセルであっても良い。

10

【0024】

上記開示において、上記中央側セルは、第21セル～第40セルのセル領域Dに属するセルであっても良い。

【0025】

上記開示において、上記セル領域Cにおける上記接触抵抗の平均値は、上記セル領域Dにおける上記接触抵抗の平均値よりも大きくても良い。

【0026】

上記開示において、上記負極活物質層は、負極活物質としてSiまたはSi合金を含有していても良い。

20

【発明の効果】

【0027】

本開示の積層電池は、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】本開示の積層電池の一例を示す概略断面図である。

【図2】釘刺し試験を説明する概略断面図である。

【図3】セルの位置と、短絡抵抗との関係を示すグラフである。

【図4】回り込み電流を説明する等価回路である。

30

【図5】釘刺し試験を説明する概略断面図である。

【図6】2積層セルの製造方法を例示する概略断面図である。

【図7】釘刺し試験における電圧プロファイルを例示するグラフである。

【図8】接触抵抗試験の試験方法を説明する概略断面図である。

【図9】電流遮断性試験の試験方法を説明する概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本開示の積層電池について、詳細に説明する。図1は、本開示の積層電池の一例を示す概略断面図である。図1に示す積層電池100は、正極集電体4、正極活物質層1、固体電解質層3、負極活物質層2および負極集電体5をこの順に有するセル10(10A、10B～10H～10N)を厚さ方向に複数有する。さらに、複数のセル10は、電氣的に並列接続されている。並列接続の方法は特に限定されないが、例えば、図1に示すセル10Aおよびセル10Bは、負極集電体5を共有する形で並列接続されている。なお、隣り合う2つのセルは、正極集電体4または負極集電体5を共有していても良く、共有していなくても良い。後者の場合、例えば、正極集電体4または負極集電体5を2層構成とすることで、隣り合う2つのセルが、両者の間に、正極集電体4または負極集電体5を個別に有することになる。

40

【0030】

また、積層電池100は、積層電池100の表面側に位置する表面側セル10Xと、表面側セル10Xよりも中央側に位置する中央側セル10Yとを有する。さらに、表面側セ

50

ル10Xにおける正極集電体4および負極集電体5の接触抵抗、中央側セル10Yにおける正極集電体4および負極集電体5の接触抵抗よりも大きいことを一つの特徴とする。

【0031】

本開示によれば、表面側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗が、中央側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗よりも大きいことから、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制した積層電池とすることができる。上述したように、本発明者等が、複数のセルが電氣的に並列接続された積層電池に対する釘刺し試験を詳細に検討したところ、各セルの短絡部の抵抗（短絡抵抗）が、セルの位置によって大きく異なるという新たな知見を得た。

【0032】

この新たな知見について、図2を用いて説明する。図2に示すように、複数のセル10（10A、10B～10H～10N）が電氣的に並列接続された積層電池100に対して、釘110を突き刺す。この際、セル10ごとに、短絡抵抗 R （ R_A 、 $R_B \sim R_H \sim R_N$ ）を求める。このような詳細な検討の結果、例えば図3に示すように、表面側に位置するセル10Aは、中央側に位置するセル10Hに比べて、短絡抵抗が小さくなるという知見が得られた。言い換えると、複数のセルにおいて短絡抵抗のバラつきが存在するという知見が得られた。

【0033】

短絡抵抗が小さいセルと、短絡抵抗が大きいセルとが混在すると、短絡抵抗が大きいセルから短絡抵抗が小さいセルに電流が流れ込む。例えば図4に示すように、セル10Aおよびセル10Hが電氣的に並列接続され、セル10Aの短絡抵抗 R_A がセル10Hの短絡抵抗 R_H よりも小さい積層電池に短絡が生じると、オームの法則に基づき、セル10Hからセル10Aに向かう回り込み電流 I が発生する。回り込み電流 I が発生すると、ジュール発熱によりセル10Aの温度が上昇する。

【0034】

複数のセルにおいて短絡抵抗のバラつきが存在する理由は、完全には明らかではないが、以下のように推測される。積層電池の表面側（例えば図3における位置 P_1 ）では、例えば図5に示すように、セル10に釘110を刺すことにより、正極集電体4および負極集電体5が接触する状態、ならびに、正極活物質層1および負極集電体5が接触する状態が生じると推測される。

【0035】

一方、積層電池の中央側（例えば図3における位置 P_2 ）では、釘が、各部材の破片を巻き込みながら進入することで、正極集電体および負極集電体が接触しない状態、ならびに、正極活物質層および負極集電体が接触しない状態が生じると推測される。「接触しない状態」としては、例えば、両者の間に固体電解質層の破片が存在する状態、および、両者の間に空隙が存在する状態等が想定される。その結果、積層電池の中央側では、短絡抵抗が大きくなる。

【0036】

なお、積層電池の釘刺し面とは反対の表面側（例えば図3における位置 P_3 ）における短絡抵抗の挙動は、積層電池の構成によって変化する可能性があるが、後述する参考例1、2では、いずれも短絡抵抗が小さくなった。その理由としては、釘が、各部材の破片をより多く巻き込みながら進入することで、正極集電体および負極集電体が、電子伝導性が高い破片により電氣的に接続された状態になるためであると推測される。

【0037】

これに対して、本開示においては、表面側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗が、中央側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗よりも大きいことから、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制した積層電池とすることができる。具体的に、短絡抵抗が小さい表面側セルを、相対的に接触抵抗が大きいセルとし、短絡抵抗が大きい中央側セルを、相対的に接触抵抗が小さいセルとすることで、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制することができる。なお、本開示においては、正極集電

10

20

30

40

50

体および負極集電体について、単に集電体と総称する場合がある。

【0038】

また、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制するという課題は、単電池では生じない課題であり、積層電池に特有の課題であるといえる。さらに、典型的な全固体型の積層電池は、全ての構成部材が固体であるため、釘刺し試験の際に積層電池に加わる圧力は非常に高くなる。例えば、釘が通過する部分において100MPa以上、特に、釘の先端部では400MPa以上の高い圧力が加わるため、高圧状態での短絡抵抗の管理が重要となる。これに対して、液系電池では、電極内に電解液が浸透する空隙があるため、釘刺し試験の際に電池に加わる圧力は大幅に低くなる。すなわち、液系電池の技術に基づいて、高圧状態での短絡抵抗を管理することを着想することは困難である。

10

【0039】

1. 正極集電体および負極集電体の接触抵抗

本開示の積層電池は、積層電池の表面側に位置する表面側セルと、表面側セルよりも中央側に位置する中央側セルとを有する。さらに、表面側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗は、中央側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗よりも大きい。特に、高圧状態（例えば100MPa）における接触抵抗の差が大きいことが好ましい。

【0040】

本開示の積層電池は、通常、正極集電体および負極集電体の接触抵抗が異なる2種類以上のセルを有する。ここで、本開示における「表面側セル」および「中央側セル」は、正極集電体および負極集電体の接触抵抗が異なるセルを特定するための規定である。例えば、積層電池が、正極集電体および負極集電体の接触抵抗が異なる2種類のセル（セルα、セルβ）を有する場合を想定する。なお、接触抵抗は、セルα>セルβとする。積層電池の表面側に、セルαが複数積層されている場合には、その複数のセルαのいずれかを表面側セルと特定することができる。一方、積層電池の中央側に、セルβが複数積層されている場合には、その複数のセルβのいずれかを中央側セルと特定することができる。また、積層電池が、正極集電体および負極集電体の接触抵抗が異なる3種類以上のセルを有する場合、その中で、接触抵抗が異なる2つのセルを比べ、接触抵抗の大小関係、および、2つのセルの位置関係が、所定の条件を満たす場合に、一方のセルを表面側セルと特定し、他方のセルを中央側セルと特定する。

20

30

【0041】

表面側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗を R_{c1} とし、中央側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗を R_{c2} とする。100MPaの圧力下における R_{c1}/R_{c2} の値は、例えば、1.5以上であり、10以上であっても良い。一方、100MPaの圧力下における R_{c1}/R_{c2} の値は、例えば、10000以下である。また、100MPaの圧力下における R_{c1} の値は、特に限定されないが、例えば $0.037\Omega \cdot cm^2$ 以上であり、 $0.047\Omega \cdot cm^2$ 以上であっても良く、 $0.103\Omega \cdot cm^2$ 以上であっても良い。一方、100MPaの圧力下における R_{c1} の値は、例えば、 $0.277\Omega \cdot cm^2$ 以下である。なお、正極集電体および負極集電体の接触抵抗の測定方法については、後述する参考例1で説明する。

40

【0042】

本開示において、表面側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗は、中央側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗よりも大きい。接触抵抗は、例えば、集電体の物性、集電体の表面に形成された酸化物層の物性、および、集電体の表面に形成された、炭素材料を含有するコート層の物性の少なくとも一つにより調整できる。

【0043】

(1) 集電体の物性

表面側セルにおける正極集電体の材料は、中央側セルにおける正極集電体の材料と異なっても良い。同様に、表面側セルにおける負極集電体の材料は、中央側セルにおける負極集電体の材料と異なっても良い。集電体の材料が異なれば、正極集電体および負

50

極集電体の接触抵抗も異なる。「材料が異なる」とは、集電体に含まれる元素の種類、組成および結晶状態の少なくとも一方が異なることをいう。表面側セルおよび中央側セルは、正極集電体と同じ材料であり、かつ、負極集電体が異なる材料であっても良く、正極集電体が異なる材料であり、かつ、負極集電体と同じ材料であっても良く、正極集電体および負極集電体が異なる材料であっても良い。

【0044】

(2) 酸化物層の物性

表面側セルにおける正極集電体および負極集電体の少なくとも一方は、表面に、酸化物層を有していても良い。酸化物層を有することで表面抵抗が増加し、正極集電体および負極集電体の接触抵抗も増加する。酸化物層は、集電体の固体電解質層の面側に少なくとも形成されていることが好ましい。また、酸化物層は、例えば、集電体と同じ金属元素を有する酸化物層であることが好ましい。酸化物層の厚さは、例えば10nm以上であり、20nm以上であっても良い。また、酸化物層は、集電体の酸化処理層であることが好ましい。酸化処理としては、例えば、大気中での熱処理が挙げられる。熱処理温度は、例えば150℃以上であり、200℃～500℃の範囲内であっても良い。

10

【0045】

中央側セルにおける正極集電体および負極集電体の少なくとも一方は、表面に、酸化物層を有していても良い。表面側セルの正極集電体における酸化物層の厚さは、中央側セルの正極集電体における酸化物層の厚さよりも大きいことが好ましい。同様に、表面側セルの負極集電体における酸化物層の厚さは、中央側セルの負極集電体における酸化物層の厚さよりも大きいことが好ましい。一方、中央側セルにおける正極集電体および負極集電体は、表面に酸化物層を有していなくても良い。

20

【0046】

(3) 炭素材料を含有するコート層の物性

表面側セルにおける正極集電体および負極集電体の少なくとも一方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有していても良い。また、中央側セルにおける正極集電体および負極集電体の少なくとも一方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有していても良い。ここで、表面側セルの正極集電体のコート層を第1コート層とし、中央側セルの正極集電体のコート層を第2コート層とし、表面側セルの負極集電体のコート層を第3コート層とし、中央側セルの負極集電体のコート層を第4コート層と称する場合がある。

30

【0047】

コート層は、炭素材料を少なくとも含有する層であり、さらに樹脂を含有していても良い。炭素材料としては、例えば、ファーンズブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等の炭素繊維、活性炭、カーボン、グラファイト、グラフェン、フラーレン等が挙げられる。炭素材料の形状は、例えば、粒子状が挙げられる。

【0048】

樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール等が挙げられる。樹脂の融点は、例えば、80℃～300℃の範囲内である。

40

【0049】

コート層の厚さは、例えば、1μm～20μmの範囲内であり、1μm～10μmの範囲内であっても良い。

【0050】

第1コート層における炭素材料の含有量は、第2コート層における炭素材料の含有量よりも少なくても良い。同様に、第3コート層における炭素材料の含有量は、第4コート層における炭素材料の含有量よりも少なくても良い。表面側セルのコート層における炭素材料の含有量を少なくすることで表面抵抗が増加し、表面側セルにおける正極集電体および

50

負極集電体の接触抵抗も増加する。第1コート層または第3コート層における炭素材料の含有量は、例えば、20体積%以下であり、10体積%以下であっても良い。表面側セルおよび中央側セルは、正極集電体と同じ材料で、コート層における炭素材料の含有量が異なっても良い。同様に、表面側セルおよび中央側セルは、負極集電体と同じ材料で、コート層における炭素材料の含有量が異なっても良い。

【0051】

第1コート層の厚さは、第2コート層の厚さよりも大きくても良い。同様に、第3コート層の厚さは、第4コート層の厚さよりも大きくても良い。表面側セルのコート層を厚くすることで、表面側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗が増加する。第1コート層および第2コート層の厚さの差は、例えば1 μm 以上であり、3 μm 以上であっても良く、6 μm 以上であっても良い。第3コート層および第4コート層の厚さの差についても同様である。表面側セルおよび中央側セルは、正極集電体と同じ材料で、コート層の厚さが異なっても良い。同様に、表面側セルおよび中央側セルは、負極集電体と同じ材料で、コート層の厚さが異なっても良い。

【0052】

コート層は、さらに無機フィラーを含有していても良く、含有していなくても良い。後者の場合、電子伝導度が大きいコート層を得ることができ、前者の場合、PTC特性を有するコート層を得ることができる。PTCとは、Positive Temperature Coefficientを意味し、温度上昇に伴って、抵抗が正の係数を持って変化する特性をいう。ここで、コート層に含まれる樹脂は、温度上昇に伴って体積膨張し、コート層の抵抗増加を引き起こす可能性はある。しかしながら、全固体電池セルを用いた積層電池では、通常、厚さ方向に沿って拘束圧を付与しているため、拘束圧の影響を受けて樹脂が変形または流動し、十分なPTC特性を発揮できない場合がある。これに対して、コート層に硬い無機フィラーを添加することで、拘束圧の影響を受けた場合であっても、良好なPTC特性を発揮できる。すなわち、電流遮断性が高い。拘束圧は、例えば、0.1 MPa以上であり、1 MPa以上であっても良く、5 MPa以上であっても良い。一方、拘束圧は、例えば、100 MPa以下であり、50 MPa以下であっても良く、20 MPa以下であっても良い。

【0053】

無機フィラーとしては、例えば、金属酸化物、金属窒化物が挙げられる。金属酸化物としては、例えば、アルミナ、ジルコニア、シリカ等が挙げられ、金属窒化物としては、例えば、窒化ケイ素が挙げられる。無機フィラーの平均粒径(D_{50})は、例えば、50 nm~5 μm の範囲内であり、100 nm~2 μm の範囲内であっても良い。また、コート層における無機フィラーの含有量は、例えば、50体積%以上であり、60体積%以上であっても良い。一方、コート層における無機フィラーの含有量は、例えば、85体積%以下であり、80体積%以下であっても良い。

【0054】

25℃におけるコート層の抵抗 R_{25} に対する200℃におけるコート層の抵抗 R_{200} の割合を、 R_{200}/R_{25} とする。第1コート層の R_{200}/R_{25} の値は、第2コート層の R_{200}/R_{25} の値よりも大きくても良い。同様に、第3コート層の R_{200}/R_{25} の値は、第4コート層の R_{200}/R_{25} の値よりも大きくても良い。表面側セルのコート層の電流遮断性が高いことで、表面側セルにおける正極集電体および負極集電体の接触抵抗が増加する。 R_{200}/R_{25} の値は、例えば、10以上であることが好ましい。表面側セルおよび中央側セルは、正極集電体と同じ材料で、コート層の電流遮断性が異なっても良い。同様に、表面側セルおよび中央側セルは、負極集電体と同じ材料で、コート層の電流遮断性が異なっても良い。

【0055】

また、表面側セルにおける正極集電体および負極集電体の一方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有し、他方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有さず、表面側セルとは逆となるように、中央側セルにおける正極集電体および負極集電体の一方は、表面に、炭素材料を含有するコート層を有し、他方は、表面に、炭素材料を含有するコー

ト層を有さなくても良い。この場合、表面側セルおよび中央側セルは、正極集電体および負極集電体と同じ材料で、コート層が形成される集電体が異なっても良い。

【0056】

2. 積層電池の構成

積層電池を構成する複数のセルを、積層電池の厚さ方向に沿って、順に第1セル～第Nセルとする。Nは、積層電池に含まれる総セル数を意味し、例えば、3以上であり、10以上であっても良く、30以上であっても良く、50以上であっても良い。一方、Nは、例えば、200以下であり、150以下であっても良く、100以下であっても良い。

【0057】

表面側セルは、第1セル～第 $(N/3)$ セルのセル領域に属するセルであることが好ましい。ここで、第 $(N/3)$ セルとは、総セル数Nを3で除した値の順番に該当するセルである。例えば、総セル数が60である場合には、第 $(N/3)$ セルは、第20セルとなる。なお、 $(N/3)$ が整数でない場合には、小数点第一位を四捨五入して、第 $(N/3)$ セルを特定する。また、表面側セルは、例えば、第1セル～第20セルのセル領域に属するセルであっても良く、第1セル～第10セルのセル領域に属するセルであっても良い。

10

【0058】

また、表面側セルは、例えば、第5セル～第 $(N/3)$ セルのセル領域に属するセルであっても良く、第10セル～第 $(N/3)$ セルのセル領域に属するセルであっても良い。後述する参考例1、2に記載するように、ラミネートフィルム等の外装体の影響により、釘刺し時に第1セルの短絡抵抗が大きくなる場合もある。そのため、第1セルおよびその近傍セルを除いて、表面側セルを特定しても良い。

20

【0059】

一方、中央側セルは、表面側セルよりも中央側に位置するセルである。「中央側」とは、積層されたセルにおける厚さ方向の中心側をいう。中央側セルは、第 $(N/3)+1$ セル～第 $(2N/3)$ セルのセル領域に属するセルであることが好ましい。ここで、第 $(N/3)+1$ セルとは、第 $(N/3)$ よりも一つ順番が大きいセルをいう。一方、第 $(2N/3)$ セルとは、総セル数Nの2倍の値を3で除した値の順番に該当するセルである。例えば、総セル数が60である場合には、第 $(2N/3)$ セルは、第40セルとなる。なお、 $(2N/3)$ が整数でない場合には、小数点第一位を四捨五入して、第 $(2N/3)$ セルを特定する。また、中央側セルは、例えば、第21セル～第40セルのセル領域に属するセルであっても良い。

30

【0060】

また、第1セル～第 $(N/3)$ セルのセル領域をセル領域Aとし、第 $(N/3)+1$ セル～第 $(2N/3)$ セルのセル領域をセル領域Bとする。セル領域Aにおける接触抵抗の平均値 R_{CA} は、セル領域Bにおける接触抵抗の平均値 R_{CB} よりも大きいことが好ましい。100MPaの圧力下における R_{CA}/R_{CB} の値は、例えば、1.5以上であり、10以上であっても良い。一方、100MPaの圧力下における R_{CA}/R_{CB} の値は、例えば10000以下である。

【0061】

40

また、第1セル～第20セルのセル領域をセル領域Cとし、第21セル～第40セルのセル領域をセル領域Dとする。セル領域Cにおける接触抵抗の平均値 R_{CC} は、セル領域Dにおける接触抵抗の平均値 R_{CD} よりも大きいことが好ましい。100MPaの圧力下における R_{CC}/R_{CD} の値は、例えば、1.5以上であり、10以上であっても良い。一方、100MPaの圧力下における R_{CC}/R_{CD} の値は、例えば10000以下である。

【0062】

また、本開示においては、100MPaの圧力下における正極集電体および負極集電体の接触抵抗が、複数のセルの全てにおいて、 $0.037\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であっても良く、 $0.047\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であっても良く、 $0.103\Omega \cdot \text{cm}^2$ 以上であっても良い。

50

【0063】

また、釘刺し試験後の積層電池において、最も短絡抵抗が小さいセルの短絡抵抗を R_{Min} とし、最も短絡抵抗が大きいセルの短絡抵抗を R_{Max} とする。例えば、負極活物質として金属活物質（特に Si または Si 合金）を用いた場合、 R_{Max}/R_{Min} の値は、100 以下であることが好ましく、5.0 以下であることがより好ましい。なお、釘刺し試験の条件は、後述する参考例 1、2 に記載した条件で行う。

【0064】

3. セル

本開示におけるセルは、正極集電体、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層および負極集電体をこの順に有する。セルは、典型的には、 Li イオン伝導を利用したセル（ Li イオンセル）である。また、セルは、充放電可能なセル（二次電池）であることが好ましい。

【0065】

(1) 負極活物質層

負極活物質層は、負極活物質を少なくとも含有し、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材およびバインダーの少なくとも一つを含有していても良い。

【0066】

負極活物質は、特に限定されないが、例えば、金属活物質、炭素活物質、酸化物活物質が挙げられる。金属活物質としては、例えば、金属単体、金属合金が挙げられる。金属活物質に含まれる金属元素としては、例えば、 Si 、 Sn 、 In 、 Al 等が挙げられる。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。 Si 合金としては、例えば $Si-Al$ 系合金、 $Si-Sn$ 系合金、 $Si-In$ 系合金、 $Si-Ag$ 系合金、 $Si-Pb$ 系合金、 $Si-Sb$ 系合金、 $Si-Bi$ 系合金、 $Si-Mg$ 系合金、 $Si-Ca$ 系合金、 $Si-Ge$ 系合金、 $Si-Pb$ 系合金が挙げられる。なお、例えば $Si-Al$ 系合金とは、少なくとも Si および Al を含有する合金を意味し、 Si および Al のみを含有する合金であっても良く、さらに別の金属元素を含有する合金であっても良い。 $Si-Al$ 系合金以外の合金についても同様である。金属合金は、2 成分系合金であっても良く、3 成分系以上の多成分系合金であっても良い。

【0067】

一方、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、ソフトカーボン等が挙げられる。また、酸化物活物質としては、例えば、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等のチタン酸リチウムが挙げられる。

【0068】

負極活物質の形状としては、例えば粒子状が挙げられる。負極活物質の平均粒径（ D_{50} ）は、例えば $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であり、 $100\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であっても良い。負極活物質層における負極活物質の割合は、例えば 50 重量% 以上であり、60 重量% $\sim$ 99 重量% の範囲内であっても良い。

【0069】

固体電解質材料は、特に限定されないが、例えば、硫化物固体電解質材料、酸化物固体電解質材料等の無機固体電解質材料が挙げられる。硫化物固体電解質材料としては、例えば、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiI$ 、 $Li_2S-P_2S_5-LiI-LiBr$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Li_2O$ 、 $Li_2S-P_2S_5-Li_2O-LiI$ 、 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。）が挙げられる。なお、上記「 $Li_2S-P_2S_5$ 」の記載は、 Li_2S および P_2S_5 を含む原料組成物を用

10

20

30

40

50

いてなる硫化物固体電解質材料を意味し、他の記載についても同様である。

【0070】

特に、硫化物固体電解質材料は、Li、A（Aは、P、Si、Ge、AlおよびBの少なくとも一種である）、およびSを含有するイオン伝導体を備えることが好ましい。さらに、上記イオン伝導体は、オルト組成のアニオン構造（ PS_4^{3-} 構造、 SiS_4^{4-} 構造、 GeS_4^{4-} 構造、 AlS_3^{3-} 構造、 BS_3^{3-} 構造）をアニオンの主成分として有することが好ましい。化学安定性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。オルト組成のアニオン構造の割合は、イオン伝導体における全アニオン構造に対して、70mol%以上であることが好ましく、90mol%以上であることがより好ましい。オルト組成のアニオン構造の割合は、ラマン分光法、NMR、XPS等により決定することができる。

10

【0071】

硫化物固体電解質材料は、上記イオン伝導体に加えて、ハロゲン化リチウムを含有していても良い。ハロゲン化リチウムとしては、例えば、LiF、LiCl、LiBrおよびLiIを挙げることができ、中でも、LiCl、LiBrおよびLiIが好ましい。硫化物固体電解質材料におけるLiX（X=I、Cl、Br）の割合は、例えば、5mol%～30mol%の範囲内であり、15mol%～25mol%の範囲内であっても良い。

【0072】

固体電解質材料は、結晶性材料であっても良く、非晶質材料であっても良い。また、固体電解質材料は、ガラスであっても良く、結晶化ガラス（ガラスセラミックス）であっても良い。固体電解質材料の形状としては、例えば粒子状が挙げられる。

20

【0073】

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）、炭素繊維、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバー（CNF）等の炭素材料が挙げられる。また、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（SBR）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。

【0074】

負極活物質層の厚さは、例えば、0.1μm～300μmの範囲内であり、0.1μm～100μmの範囲内であっても良い。

30

【0075】

（2）正極活物質層

正極活物質層は、正極活物質を少なくとも含有し、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材およびバインダーの少なくとも一つを含有していても良い。

【0076】

正極活物質は、特に限定されないが、例えば、酸化物活物質が挙げられる。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、酸化物活物質として、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （Mは、Al、Mg、Co、Fe、Ni、Znの少なくとも一種、 $0 < x + y < 2$ ）で表されるLiMnスピネル活物質、チタン酸リチウム等を用いても良い。

40

【0077】

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。Liイオン伝導性酸化物としては、例えば、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_3PO_4 が挙げられる。コート層の厚さは、例えば、0.1nm～100nmの範囲内であり、1nm～20nmの範囲内であっても良い。正極活物質表面におけるコート層の被覆率は、例えば、50%以上であり、80%以上であっても良い。

50

【0078】

正極活物質層に用いられる固体電解質材料、導電化材およびバインダーについては、上記「(1) 負極活物質層」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、正極活物質層の厚さは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲内であり、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲内であっても良い。

【0079】

(3) 固体電解質層

固体電解質層は、正極活物質層および負極集電体の間に形成される層である。また、固体電解質層は、固体電解質材料を少なくとも含有し、必要に応じて、バインダーをさらに含有していても良い。固体電解質層に用いられる固体電解質材料およびバインダーについては、上記「(1) 負極活物質層」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。

10

【0080】

固体電解質層における固体電解質材料の含有量は、例えば、 $10\text{重量}\% \sim 100\text{重量}\%$ の範囲内であり、 $50\text{重量}\% \sim 100\text{重量}\%$ の範囲内であっても良い。また、固体電解質層の厚さは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ の範囲内であり、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲内であっても良い。

【0081】

(4) 正極集電体および負極集電体

正極集電体は、上述した正極活物質層の集電を行い、負極集電体は、上述した負極活物質層の集電を行う。正極集電体に含まれる金属元素は、特に限定されないが、例えばAl、Fe、Ti、Ni、Zn、Cr、Au、Ptが挙げられる。正極集電体は、上記金属元素の単体であっても良く、上記金属元素を主成分として含有する合金であっても良い。Fe合金の一例としては、ステンレス鋼(SUS)が挙げられ、SUS304が好ましい。

20

【0082】

正極集電体の形状としては、例えば、箔状、メッシュ状が挙げられる。正極集電体の厚さは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であっても良い。正極集電体が薄すぎると、集電機能が低くなる可能性がある。一方、正極集電体の厚さは、例えば、 1mm 以下であり、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であっても良い。正極集電体が厚すぎると、電池のエネルギー密度が低くなる可能性がある。

30

【0083】

負極集電体に含まれる金属元素は、特に限定されないが、例えばCu、Fe、Ti、Ni、Zn、Coが挙げられる。負極集電体は、上記金属元素の単体であっても良く、上記金属元素を主成分として含有する合金であっても良い。Fe合金の一例としては、ステンレス鋼(SUS)が挙げられ、SUS304が好ましい。

【0084】

負極集電体の形状としては、例えば、箔状、メッシュ状が挙げられる。負極集電体の厚さは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であっても良い。負極集電体が薄すぎると、集電機能が低くなる可能性がある。一方、負極集電体の厚さは、例えば、 1mm 以下であり、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であっても良い。負極集電体が厚すぎると、電池のエネルギー密度が低くなる可能性がある。

40

【0085】

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】

【0086】

本開示をさらに具体的に説明する。まず、参考例1、2では、従来の積層電池において、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきが大きいことを確認した。

50

【0087】

[参考例1]

(正極の作製)

転動流動式コーティング装置（パウレック製）を用いて、大気環境において正極活物質（ $\text{Li}_{1.15}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{W}_{0.005}\text{O}_2$ ）に LiNbO_3 をコーティングした。その後、大気環境において焼成を行い、正極活物質の表面に LiNbO_3 を含有するコート層を形成した。これにより、表面にコート層を有する正極活物質を得た。

【0088】

次に、ポリプロピレン（PP）製容器に、酪酸ブチルと、P V D F系バインダー（クレハ製）の5重量%酪酸ブチル溶液と、得られた正極活物質と、硫化物固体電解質材料（ LiI および LiBr を含む $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックス、平均粒径 $D_{50}=0.8\mu\text{m}$ ）と、導電化材（気相成長炭素繊維、V G C F、昭和電工製）とを、正極活物質：硫化物固体電解質材料：導電化材：バインダー＝85：13：1：1の重量比で添加した。次に、超音波分散装置（エスエムテ製U H - 50）でPP製容器を30秒間撹拌した。次に、PP製容器を振とう器（柴田科学製、T T M - 1）で3分間振とうさせ、さらに超音波分散装置で30秒間撹拌し、塗工液を得た。

10

【0089】

次に、Al箔（日本製箔製、正極集電体）を準備した。得られた塗工液を、アプリケーションターを用いて、ブレード法によりAl箔上に塗工した。塗工した電極を、自然乾燥後、100℃のホットプレート上で30分間乾燥させ、正極集電体の一方の表面上に正極活物質層を形成した。次に、電池サイズに合わせて裁断し、正極を得た。

20

【0090】

(負極の作製)

PP製容器に、酪酸ブチルと、P V D F系バインダー（クレハ製）の5重量%酪酸ブチル溶液と、負極活物質（シリコン、高純度化学製、平均粒径 $D_{50}=5\mu\text{m}$ ）と、硫化物固体電解質材料（ LiI および LiBr を含む $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックス、平均粒径 $D_{50}=0.8\mu\text{m}$ ）と、導電化材（気相成長炭素繊維、V G C F、昭和電工製）とを、負極活物質：硫化物固体電解質材料：導電化材：バインダー＝55：42：2：1の重量比で添加した。次に、超音波分散装置（エスエムテ製U H - 50）でPP製容器を30秒間撹拌した。次に、PP製容器を振とう器（柴田科学製、T T M - 1）で30分間振とうさせ、さらに超音波分散装置で30秒間撹拌し、塗工液を得た。

30

【0091】

次に、図6（a）に示すように、Cu箔（負極集電体5）を準備した。得られた塗工液を、アプリケーションターを用いて、ブレード法によりCu箔上に塗工した。塗工した電極を、自然乾燥後、100℃のホットプレート上で30分間乾燥させた。これにより、図6（b）に示すように、Cu箔（負極集電体5）の一方の表面上に負極活物質層2を形成した。その後、同様の処理に行い、図6（c）に示すように、Cu箔（負極集電体5）の他方の表面上に負極活物質層2を形成した。次に、電池サイズに合わせて裁断し、負極を得た。

【0092】

(固体電解質層の作製)

PP製容器に、ヘプタンと、ブチレンゴム系バインダー（J S R社製）の5重量%ヘプタン溶液と、硫化物固体電解質材料（ LiI および LiBr を含む $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックス、平均粒径 $D_{50}=2.5\mu\text{m}$ ）とを添加した。次に、超音波分散装置（エスエムテ製U H - 50）でPP製容器を30秒間撹拌した。次に、PP製容器を振とう器（柴田科学製、T T M - 1）で30分間振とうさせ、さらに超音波分散装置で30秒間撹拌し、塗工液を得た。

40

【0093】

次に、Al箔（日本製箔製）を準備した。得られた塗工液を、アプリケーションターを用いて、ブレード法によりAl箔上に塗工した。塗工した電極を、自然乾燥後、100℃のホッ

50

トプレート上で30分間乾燥させた。次に、電池サイズに合わせて裁断し、Al箔および固体電解質層を有する転写部材を得た。

【0094】

(評価用電池の作製)

得られた2つの転写部材を、それぞれ、負極集電体の両面に形成された負極活物質層上に配置し、冷間等方圧加圧法(CIP法)により、 4 ton/cm^2 の圧力でプレスした。その後、転写部材のAl箔を剥離した。これにより、図6(d)に示すように、負極活物質層2上に固体電解質層3を形成した。次に、上記で得られた2つの正極を、それぞれ、負極集電体の両面に形成された固体電解質層上に配置し、冷間等方圧加圧法(CIP法)により、 4 ton/cm^2 の圧力でプレスした。これにより、図6(e)に示すように、固体電解質層3上に、正極活物質層1および正極集電体4を形成した。このようにして、2積層セルを得た。さらに、得られた2積層セルを30個積層して、アルミラミネートフィルムにより封止し、評価用電池を得た。

10

【0095】

[参考例2]

(負極の作製)

PP製容器に、酪酸ブチルと、PVDF系バインダー(クレハ製)の5重量%酪酸ブチル溶液と、負極活物質(天然黒鉛、日本カーボン製、平均粒径 $D_{50} = 10\text{ }\mu\text{m}$)と、硫化物固体電解質材料(LiIおよびLiBrを含む $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックス、平均粒径 $D_{50} = 0.8\text{ }\mu\text{m}$)とを、負極活物質：硫化物固体電解質材料：バインダー=59：40：1の重量比で添加した。次に、超音波分散装置(エスエムテック製UH-50)でPP製容器を30秒間攪拌した。次に、PP製容器を振とう器(柴田科学製、TTM-1)で30分間振とうさせ、さらに超音波分散装置で30秒間攪拌し、塗工液を得た。

20

【0096】

(評価用電池の作製)

得られた塗工液を用いたこと以外は、参考例1と同様にして2積層セルを得た。さらに、得られた2積層セルを40個積層したこと以外は、参考例1と同様にして評価用電池を得た。

【0097】

[評価]

参考例1、2で得られた評価用電池に対して、以下の条件で釘刺し試験を行った。

充電状態：未充電

抵抗計：Hioki製RM3542

釘：SK材($\phi 8\text{ mm}$ 、先端角 60°)

釘の速度： 25 mm/sec

30

【0098】

釘刺し時の電圧プロファイルから、セルの短絡抵抗を求めた。電圧プロファイルの一例を図7に示す。図7に示すように、釘刺し時により、セルの電圧は降下する。ここで、初期電圧を V_0 とし、釘刺し時の最小電圧を V とする。また、セルの内部抵抗を予め測定しておき、その内部抵抗を r とする。また、セルの短絡抵抗を R とする。釘刺し時の電圧降下により生じる電流が、全て短絡電流であると仮定すると、 $V/R = (V_0 - V)/r$ の関係が成り立つ。この関係から、セルの短絡抵抗 R が算出できる。各セルの電圧プロファイルを集め、厚さ方向における短絡抵抗の変化が確認した。その結果を表1および表2に示す。なお、表1および表2における短絡抵抗の値は、第1セルの短絡抵抗を1とした場合の相対値である。また、釘刺し面に近いセルを第1セルとした。

40

【0099】

【表 1】

〈Si〉	
第Nセル	短絡抵抗
1	1
10	0.005
20	28859
30	38255
40	671141
50	18121
60	0.026

10

【0100】

【表 2】

〈C〉	
第Nセル	短絡抵抗
1	1
10	0.159
40	0.968
60	3.683
80	0.698

20

【0101】

表 1 および表 2 に示すように、参考例 1、2 では、いずれも、第 1 セルの短絡抵抗が第 10 セルの短絡抵抗よりも大きくなった。これは、釘刺し時に、ラミネートフィルムの絶縁部が巻き込まれたためであると推測される。また、参考例 1 では、第 40 セルの短絡抵抗が、第 1 セルまたは第 10 セルの短絡抵抗に比べて大きく、参考例 2 では、第 60 セルの短絡抵抗が、第 1 セルまたは第 10 セルの短絡抵抗に比べて大きかった。このように、短絡抵抗は、表面側セルが小さくなり、中央側セルで大きくなった。特に、負極活物質として Si を用いた参考例 1 は、負極活物質として C を用いた参考例 2 に比べて、短絡抵抗のバラつきが非常に大きかった。

30

【0102】

[実験例 1]

正極集電体として、Al 箔（厚さ 15 μm 、UACJ 製 1N30）を準備し、負極集電体として、Cu 箔（厚さ 12 μm 、古河電工製、電解 Cu 箔）を準備した。

【0103】

[実験例 2]

正極集電体として、SUS 箔（SUS304、厚さ 15 μm 、東洋精箔製）を準備し、負極集電体として、Cu 箔（厚さ 12 μm 、古河電工製、電解 Cu 箔）を準備した。

【0104】

[実験例 3]

正極集電体として、Ti 箔（厚さ 10 μm 、竹内金属箔粉工業製 TR207C-H）を準備し、負極集電体として、Cu 箔（厚さ 12 μm 、古河電工製、電解 Cu 箔）を準備した。

40

【0105】

[実験例 4]

正極集電体として、Al 箔（厚さ 15 μm 、UACJ 製 1N30）を準備し、負極集電体として、Fe 箔（厚さ 10 μm 、竹内金属箔粉工業製）を準備した。

【0106】

[実験例 5]

50

正極集電体として、Fe箔（厚さ10 μm、竹内金属箔粉工業製）を準備し、負極集電体として、Cu箔（厚さ12 μm、古河電工製、電解Cu箔）を準備した。

【0107】

[評価]

実験例1～5で準備した正極集電体および負極集電体の接触抵抗を測定した。具体的には、図8に示すように、ベークライト板21上に負極集電体5を配置し、負極集電体5上に貫通部を有するカプトンフィルム22を配置し、カプトンフィルム22上に正極集電体4を配置した。さらに、φ11.28mmのSK材ブロック23を、平面視上、カプトンフィルム22の貫通部と重複するように、正極集電体4上に配置した。この状態で、オートグラフ24により、100MPaを加えた際の抵抗値を抵抗計（Hioki製RM3542）で測定した。その結果を表3に示す。

10

【0108】

【表3】

	正極集電体	負極集電体	接触抵抗[Ω・cm ²]
			100MPa
実験例1	Al	Cu	0.001
実験例2	SUS	Cu	0.103
実験例3	Ti	Cu	0.224
実験例4	Al	Fe	0.047
実験例5	Fe	Cu	0.037

20

【0109】

表3に示すように、集電体の材料によって、接触抵抗が異なることが確認できた。この結果から、表面側セルの接触抵抗を相対的に大きくし、中央側セルの接触抵抗を相対的に小さくすることで、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制できることが示唆された。

【0110】

[実験例6]

SUS箔（SUS304、厚さ15 μm、東洋精箔製）に対して、200℃、1時間、大気雰囲気の中で熱処理を行い、表面に、酸化物層（SUSの酸化被膜）を形成した。得られたSUS箔を正極集電体として準備し、負極集電体として、Cu箔（厚さ12 μm、古河電工製、電解Cu箔）を準備した。

30

【0111】

[実験例7]

SUS箔（SUS304、厚さ15 μm、東洋精箔製）に対して、500℃、1時間、大気雰囲気の中で熱処理を行い、表面に、酸化物層（SUSの酸化被膜）を形成した。得られたSUS箔を正極集電体として準備し、負極集電体として、Cu箔（厚さ12 μm、古河電工製、電解Cu箔）を準備した。

【0112】

[評価]

実験例1、2、6、7で準備した正極集電体および負極集電体の接触抵抗を測定した。接触抵抗を測定方法は、上述した通りである。また、1MPaを加えた際の抵抗値も同様にして求めた。その結果を表4に示す。

40

【0113】

【表 4】

	正極集電体	負極集電体	接触抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]		
			1MPa	100MPa	1MPa/100MPa
実験例1	Al	Cu	0.002	0.001	2
実験例2	SUS	Cu	0.892	0.103	8.7
実験例6	SUS (200°C, 1h)	Cu	7.332	0.192	38
実験例7	SUS (500°C, 1h)	Cu	3.501	0.277	12.6

【0114】

10

表4に示すように、集電体の表面に酸化物層を形成することで、接触抵抗が大きくなった。この結果から、表面側セルの集電体に酸化物層を形成することで、表面側セルの短絡抵抗を増加させることができ、結果として、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制できることが示唆された。

【0115】

また、上述したように、典型的な全固体型の積層電池は、全ての構成部材が固体であるため、釘刺し試験の際に積層電池に加わる圧力は非常に高くなる。例えば、釘が通過する部分において100MPa以上の高い圧力が加わる。高圧状態（例えば100MPa以上）と、低圧状態（1MPa）とは、状態が全く異なることから、低圧状態での接触抵抗に基づいて、高圧状態での接触抵抗を予測しにくい。実際に、酸化物層を有しない実験例1、2の抵抗変化率（1MPa/100MPa）は1桁程度であるのに対して、酸化物層をする実験例6、7の抵抗変化率（1MPa/100MPa）は2桁程度であった。このように、低圧状態での接触抵抗に基づいて、高圧状態での接触抵抗を予測しにくい。

20

【0116】

[実験例8]

導電化材（ファーンズブラック、平均一次粒径66nm、東海カーボン製）およびPVDF（クレハ製KFポリマーL#9130）を、導電化材：PVDF=20：80の体積比となるように、N-メチルピロリドン（NMP）と混合し、ペーストを作製した。得られたペーストを、Al箔（厚さ15 μm 、UACJ製1N30）に対して、乾燥後の厚さが10 μm となるように塗工し、乾燥炉で乾燥させ、コート層を形成した。得られたAl箔を正極集電体として準備し、負極集電体として、Cu箔（厚さ12 μm 、古河電工製、電解Cu箔）を準備した。

30

【0117】

[実験例9]

導電化材：PVDF=9：91の体積比に変更したこと以外は、実験例8と同様にしてコート層を形成した。得られたAl箔を正極集電体として準備し、負極集電体として、Cu箔（厚さ12 μm 、古河電工製、電解Cu箔）を準備した。

【0118】

[実験例10]

導電化材：PVDF=8：92の体積比に変更したこと以外は、実験例8と同様にしてコート層を形成した。得られたAl箔を正極集電体として準備し、負極集電体として、Cu箔（厚さ12 μm 、古河電工製、電解Cu箔）を準備した。

40

【0119】

[評価]

実験例8～10で準備した正極集電体および負極集電体の接触抵抗を測定した。接触抵抗を測定方法は、上述した通りである。その結果を表5に示す。

【0120】

【表 5】

	正極集電体		負極集電体	接触抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] 100MPa
	種類	C比率 [vol %]		
実験例8	CコートAl	20	Cu	0.360
実験例9	CコートAl	9	Cu	2.280
実験例10	CコートAl	8	Cu	5.450

【0121】

表5に示すように、集電体における炭素材料の含有量によって接触抵抗が異なることが確認できた。この結果から、表面側セルの集電体における炭素材料の含有量を相対的に少なくし、中央側セルの集電体における炭素材料の含有量を相対的に多くすることで、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制できることが示唆された。

10

【0122】

[実験例11]

導電化材（ファーンレスブラック、平均一次粒径66nm、東海カーボン製）およびPVDF（クレハ製KFポリマーL#9130）を、導電化材：PVDF＝20：80の体積比となるように、N-メチルピロリドン（NMP）と混合し、ペーストを作製した。得られたペーストを、Al箔（厚さ15 μm 、UACJ製1N30）に対して、乾燥後の厚さが3 μm となるように塗工し、乾燥炉で乾燥させ、コート層を形成した。得られたAl箔を正極集電体として準備し、負極集電体として、Cu箔（厚さ12 μm 、古河電工製、電解Cu箔）を準備した。

20

【0123】

[実験例12]

コート層の厚さを6 μm に変更したこと以外は、実験例11と同様にしてコート層を形成した。得られたAl箔を正極集電体として準備し、負極集電体として、Cu箔（厚さ12 μm 、古河電工製、電解Cu箔）を準備した。

【0124】

[実験例13]

コート層の厚さを9 μm に変更したこと以外は、実験例11と同様にしてコート層を形成した。得られたAl箔を正極集電体として準備し、負極集電体として、Cu箔（厚さ12 μm 、古河電工製、電解Cu箔）を準備した。

30

【0125】

[実験例14]

コート層の厚さを12 μm に変更したこと以外は、実験例11と同様にしてコート層を形成した。得られたAl箔を正極集電体として準備し、負極集電体として、Cu箔（厚さ12 μm 、古河電工製、電解Cu箔）を準備した。

【0126】

[評価]

実験例11～14で準備した正極集電体および負極集電体の接触抵抗を測定した。接触抵抗を測定方法は、上述した通りである。その結果を表6に示す。

40

【0127】

【表 6】

	正極集電体		負極集電体	接触抵抗 [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] 15MPa
	種類	コート厚さ [μm]		
実験例11	CコートAl	3	Cu	0.4
実験例12	CコートAl	6	Cu	0.6
実験例13	CコートAl	9	Cu	1.2
実験例14	CコートAl	12	Cu	1.4

【0128】

10

表6に示すように、コート層の厚さによって接触抵抗が異なることが確認できた。この結果から、表面側セルの集電体におけるコート層の厚さを相対的に大きくし、中央側セルの集電体におけるコート層の厚さを相対的に小さくすることで、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制できることが示唆された。

【0129】

[実験例15]

導電化材（ファーンズブラック、平均一次粒径66nm、東海カーボン製）、フィラー（アルミナ、昭和電工製CB-P02）およびPVDF（クレハ製KFポリマーL#9130）を、導電化材：フィラー：PVDF=10：60：30の体積比となるように、N-メチルピロリドン（NMP）と混合し、ペーストを作製した。得られたペーストを、Al箔（厚さ15 μm 、UACJ製1N30）の両面に対して、各々の乾燥後の厚さが10 μm となるように塗工し、乾燥炉で乾燥させ、コート層を形成した。このようにして、電極体を準備した。

20

【0130】

[実験例16]

導電化材：フィラー：PVDF=8：70：22の体積比に変更したこと以外は、実験例15と同様にして電極体を準備した。

【0131】

[実験例17]

導電化材：フィラー：PVDF=8：62：30の体積比に変更したこと以外は、実験例15と同様にして電極体を準備した。

30

【0132】

[評価]

実験例15～17で準備した電極体に対して、電流遮断性試験を行った。具体的には、図9に示すように、集電体（Al箔）31と、その両面に形成されたコート層32とを有する試験片30を準備し、2つのコート層32上に、それぞれ、Al箔41およびSK材ブロック42を順に配置し、60MPaで拘束する。その状態で直流電流を流し、その時の電圧変化から抵抗を求めた。測定は、電気炉内で行い、電気炉内の温度は、25℃および200℃とした。その結果を表7に示す。なお、表7における抵抗の値は、実験例15の25℃の抵抗を1とした場合の相対値である。

40

【0133】

【表7】

	集電体		抵抗		
	種類	コート組成(vol ratio)	25℃	200℃	R_{200}/R_{25}
実験例15	CコートAl	C:Al ₂ O ₃ :PVDF = 10:60:30	1	11.6	11.6
実験例16	CコートAl	C:Al ₂ O ₃ :PVDF = 8:70:22	8.3	116	14.0
実験例17	CコートAl	C:Al ₂ O ₃ :PVDF = 8:62:30	5.1	79.4	15.6

【0134】

50

表7に示すように、実験例15～17は、いずれも R_{200}/R_{25} が10倍以上であり、高い電流遮断性を有していた。例えば短絡によって電気内部の温度が上昇した場合に、抵抗も高くなることで、電流が遮断される。また、コート層の組成によって、抵抗が異なることが確認できた。この結果から、表面側セルの集電体の電流遮断性を相対的に高くし、中央側セルの集電体の電流遮断性を相対的に低くすることで、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制できることが示唆された。

【0135】

[実験例18]

正極集電体として、Al箔（厚さ15 μ m、UACJ製1N30）を準備した。一方、導電化材（ファーンレスブラック、平均一次粒径66nm、東海カーボン製）、フィラー（アルミナ、昭和電工製CB-P02）およびPVDF（クレハ製KFポリマーL#9130）を、導電化材：フィラー：PVDF=10：60：30の体積比となるように、N-メチルピロリドン（NMP）と混合し、ペーストを作製した。得られたペーストを、Cu箔（厚さ12 μ m、古河電工製、電解Cu箔）に対して、乾燥後の厚さが10 μ mとなるように塗工し、乾燥炉で乾燥させ、コート層を形成した。得られたCu箔を負極集電体として準備した。

【0136】

[実験例19]

導電化材（ファーンレスブラック、平均一次粒径66nm、東海カーボン製）、フィラー（アルミナ、昭和電工製CB-P02）およびPVDF（クレハ製KFポリマーL#9130）を、導電化材：フィラー：PVDF=10：60：30の体積比となるように、N-メチルピロリドン（NMP）と混合し、ペーストを作製した。得られたペーストを、Al箔（厚さ15 μ m、UACJ製1N30）に対して、乾燥後の厚さが10 μ mとなるように塗工し、乾燥炉で乾燥させ、コート層を形成した。得られたAl箔を正極集電体として準備した。一方、負極集電体としてCu箔（厚さ12 μ m、古河電工製、電解Cu箔）を準備した。

【0137】

[評価]

実験例18、19で準備した正極集電体および負極集電体の接触抵抗を測定した。接触抵抗を測定方法は、上述した通りである。その結果を表8に示す。

【0138】

【表8】

	正極集電体	負極集電体	接触抵抗[$\Omega \cdot \text{cm}^2$]
			100MPa
実験例18	Al	CコートCu	0.156
実験例19	CコートAl	Cu	0.019

【0139】

表8に示すように、コート層を形成する集電体を変えることによって、接触抵抗が異なることが確認できた。この結果から、表面側セルの接触抵抗を相対的に大きくし、中央側セルの接触抵抗を相対的に小さくすることで、複数のセルにおける短絡抵抗のバラつきを抑制できることが示唆された。

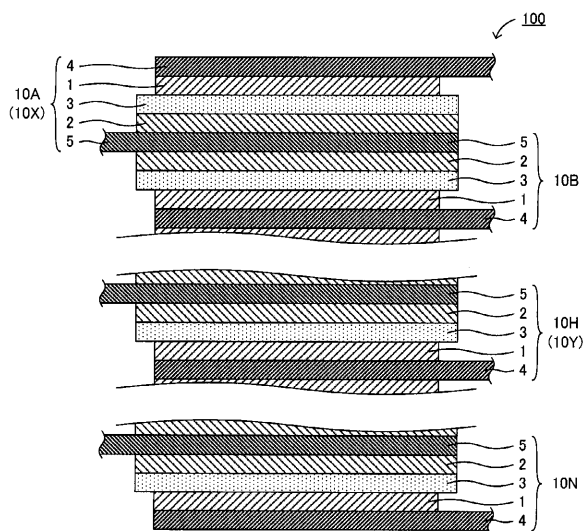
【符号の説明】

【0140】

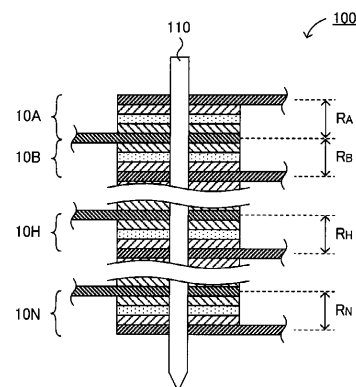
- 1 … 正極活物質層
- 2 … 負極活物質層
- 3 … 固体電解質層
- 4 … 正極集電体
- 5 … 負極集電体

1 0 … セル
 1 0 0 … 積層電池
 1 1 0 … 釘

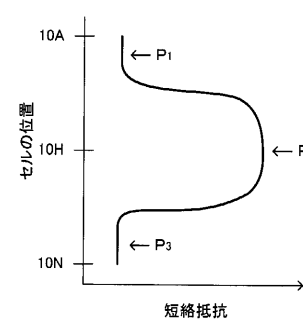
【図 1】



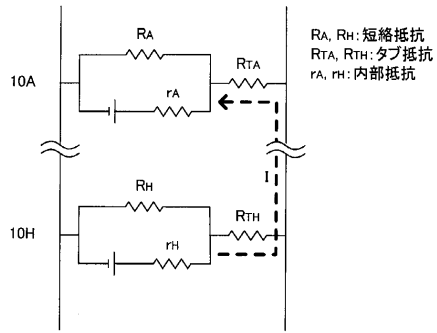
【図 2】



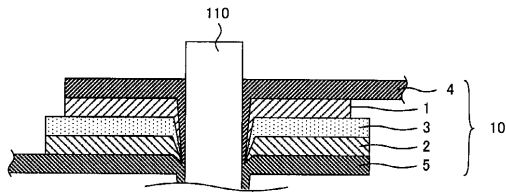
【図 3】



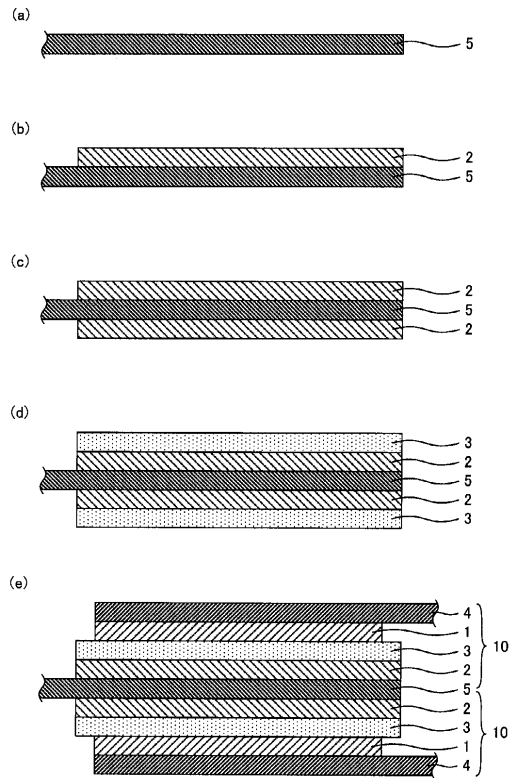
【図 4】



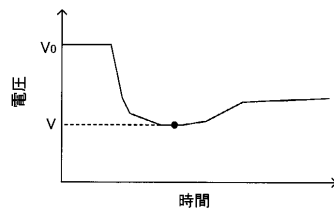
【図 5】



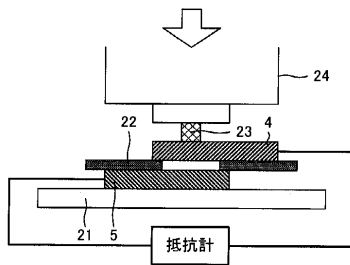
【図 6】



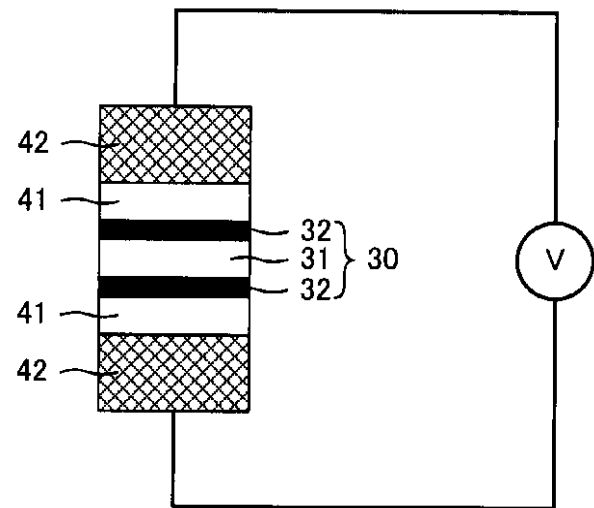
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	4/38	(2006.01)	H 0 1 M	4/38	Z
H 0 1 M	2/22	(2006.01)	H 0 1 M	2/22	E

(72)発明者 西村 英晃
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 奥畑 佑介
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 尾瀬 徳洋
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 立石 満
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 永松 茂隆
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 内山 貴之
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 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 加藤 大
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 眞下 直大
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 戎崎 英世
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 小林 綾乃
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 藤巻 寿隆
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 福井 晃三

(56)参考文献 特開2013-191389 (JP, A)
特開2017-216104 (JP, A)
特開2015-095329 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 1 0 / 0 0 - 1 0 / 0 5 8 7
H 0 1 M 4 / 6 4 - 4 / 8 4
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2
H 0 1 M 2 / 2 0 - 2 / 3 4