

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6772855号  
(P6772855)

(45) 発行日 令和2年10月21日(2020.10.21)

(24) 登録日 令和2年10月5日(2020.10.5)

(51) Int.Cl.	F I		
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M	10/0585	
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M	10/0562	
HO 1 M 2/02 (2006.01)	HO 1 M	2/02	M
HO 1 M 2/04 (2006.01)	HO 1 M	2/04	Z
HO 1 M 2/06 (2006.01)	HO 1 M	2/06	Z

請求項の数 14 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2017-8945 (P2017-8945)  
 (22) 出願日 平成29年1月20日(2017.1.20)  
 (65) 公開番号 特開2018-116917 (P2018-116917A)  
 (43) 公開日 平成30年7月26日(2018.7.26)  
 審査請求日 平成30年8月27日(2018.8.27)

(73) 特許権者 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) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極集電体層、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層、及び正極集電体層が、この順で配置された単位電池を、1つ以上有する全固体電池素子と、

少なくとも一端に開口部を有し、かつ、前記全固体電池素子が収容されている金属外装体と、

前記開口部を封止しており、かつ、前記全固体電池素子の、前記開口部に対向する面に接している樹脂封止体と、

前記樹脂封止体から、前記全固体電池素子と反対側に突出している、負極集電体層突出部及び正極集電体層突出部と、

を備え、

前記樹脂封止体が、前記全固体電池素子の外周と前記金属外装体の内周との間の隙間の少なくとも一部に侵入して、隙間充填体を形成しており、

前記樹脂封止体が硬化性樹脂である、  
 全固体電池。

【請求項2】

前記負極集電体層突出部及び前記正極集電体層突出部の長さが、それぞれ、0.1~50.0mmである、請求項1に記載の全固体電池。

【請求項3】

前記負極集電体層突出部と連結されている負極集電板、及び、前記正極集電体層突出部

と連結されている正極集電板の少なくともいずれかを、さらに備える、請求項 1 又は 2 に記載の全固体電池。

【請求項 4】

前記負極集電体層又は前記正極集電体層のいずれかが、前記金属外装体に接地されている、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の全固体電池。

【請求項 5】

前記全固体電池素子の最外層が、負極集電体層又は正極集電体層のいずれかであり、前記最外層が、前記金属外装体に接地されている、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の全固体電池。

【請求項 6】

前記金属外装体が、両端に開口部を有する、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の全固体電池。

【請求項 7】

前記金属外装体が、一端に開口部、他端に底部を有し、かつ、前記底部と前記樹脂封止体とで、残留隙間を形成している、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の全固体電池。

【請求項 8】

前記樹脂封止体の、前記全固体電池素子と反対側の端面に、さらに、金属蓋体を備える、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の全固体電池。

【請求項 9】

前記樹脂封止体が、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂の少なくともいずれかからなる、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の全固体電池。

【請求項 10】

負極集電体層、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層、及び正極集電体層それぞれの前駆体を、この順で 1 組以上配置して、積層体を得ること、

前記積層体を、積層方向に、加圧圧縮して、全固体電池素子を得ること、

少なくとも一端に開口部を有する金属外装体を準備すること、

前記金属外装体の内部に、前記全固体電池素子を収容すること、及び、

前記開口部から、前記金属外装体の内部に、液体状の樹脂を注入及び硬化して、

前記開口部を封止し、前記全固体電池素子の、前記開口部に対向する面に接する樹脂封止体と、

前記樹脂封止体から、前記全固体電池素子と反対側に突出している、負極集電体層突出部及び正極集電体層突出部と、

前記全固体電池素子の外周と前記金属外装体の内周との間の隙間の少なくとも一部に、樹脂封止体と一体の隙間充填体と、

を形成すること、

を含む、

全固体電池の製造方法。

【請求項 11】

前記負極集電体層突出部及び前記正極集電体層突出部の長さが、それぞれ、0.1 ~ 50.0 mm になるように、前記負極集電体層突出部及び前記正極集電体層突出部を切断すること、をさらに含む、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

前記負極集電体層突出部に負極集電板を連結すること、及び、前記正極集電体層突出部に正極集電板を連結すること、の少なくともいずれかを、さらに含む、請求項 10 又は 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記金属外装体が、両端に開口部を有する、請求項 10 ~ 12 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

前記樹脂封止体に金属蓋体を連結することを、さらに含む、請求項10～13のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、全固体電池及びその製造方法に関する。本開示は、特に、金属外装体を備える全固体電池及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

小型で高いエネルギー密度を有する電池として、リチウムイオン電池が使用されている。リチウムイオン電池の用途は、一層拡大されている。また、リチウムイオン電池の高性能化も求められている。

10

【0003】

特許文献1には、密閉型電気化学デバイスが開示されている。このデバイスには、電解液を用いるリチウム電池も含まれている。このデバイスは、開口端を有する直方体形状の金属箱体と樹脂蓋体を備えている。電解液の漏洩防止のため、カシメによって、金属箱体と樹脂蓋体を結合している。

【0004】

リチウムイオン電池の中でも、電解液を固体電解質に置換した全固体電池は、特に注目されている。これは、全固体電池は、従来の電解液に代えて、固体電解質を用いているため、エネルギー密度をさらに高めることが期待できるからである。

20

【0005】

例えば、特許文献2には、正極と負極の間に固体電解質を介在させてなる全固体電池素子を外装体で被覆した全固体電池が開示されている。この全固体電池の外装体は、樹脂からなる。

【0006】

また、特許文献3には、非水系のリチウムイオン電池が開示されている。この電池は、金属外装体の中に、全固体電池素子が収容されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

30

【0007】

【特許文献1】特開2014-60138号公報

【特許文献2】特開2000-106154号公報

【特許文献3】特開平9-293535号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

全固体電池は、負極集電体層、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層、及び正極集電体層を、この順で有する全固体電池素子を有する。この全固体電池素子を金属外装体に収容したとき、振動等によって、全固体電池素子が金属外装体の中で移動してしまうことがある。そうすると、短絡が発生したり、全固体電池素子の金属外装体に固定されている部分が破損したりする。また、負極活物質層、固体電解質層、及び正極活物質層は圧粉体で脆いため、これらが破損したりする。短絡、固定部分の破損、及び活物質層の破損によって、全固体電池が劣化する。

40

【0009】

本発明者は、金属外装体を備える全固体電池を用いる場合、振動等によって、外装体内部の全固体電池素子が移動して、全固体電池が劣化してしまうおそれがある、という課題を見出した。

【0010】

本開示の全固体電池及びその製造方法は、上記課題を解決するためになされたものであ

50

り、金属外装体内部の全固体電池素子が移動し、その結果、全固体電池が劣化してしまうことを抑制する、全固体電池及びその製造方法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】

【0011】

本発明者らは、上記目的を達成すべく、鋭意検討を重ね、本開示の全固体電池及びその製造方法を完成させた。その要旨は、次のとおりである。

1 負極集電体層、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層、及び正極集電体層が、この順で配置された単位電池を、1つ以上有する全固体電池素子と、

少なくとも一端に開口部を有し、かつ、前記全固体電池素子が収容されている金属外装体と、

前記開口部を封止しており、かつ、前記全固体電池素子の、前記開口部に対向する面に接している樹脂封止体と、

前記樹脂封止体から、前記全固体電池素子と反対側に突出している、負極集電体層突出部及び正極集電体層突出部と、

を備え、

前記樹脂封止体が、前記全固体電池素子の外周と前記金属外装体の内周との間の隙間の少なくとも一部に侵入して、隙間充填体を形成している、全固体電池。

2 前記負極集電体層突出部及び前記正極集電体層突出部の長さが、それぞれ、0.1 ~ 50.0 mmである、1 に記載の全固体電池。

3 前記負極集電体層突出部と連結されている負極集電板、及び、前記正極集電体層突出部と連結されている正極集電板の少なくともいずれかを、さらに備える、1 又は2 項に記載の全固体電池。

4 前記負極集電体層又は前記正極集電体層のいずれかが、前記金属外装体に接地されている、1 ~ 3 項のいずれか一項に記載の全固体電池。

5 前記全固体電池素子の最外層が、負極集電体層又は正極集電体層のいずれかであり、前記最外層が、前記金属外装体に接地されている、1 ~ 4 項のいずれか一項に記載の全固体電池。

6 前記金属外装体が、両端に開口部を有する、1 ~ 5 項のいずれか一項に記載の全固体電池。

7 前記金属外装体が、一端に開口部、他端に底部を有し、かつ、

前記底部と前記樹脂封止体とで、残留隙間を形成している、1 ~ 5 項のいずれか一項に記載の全固体電池。

8 前記樹脂封止体の、前記全固体電池素子と反対側の端面に、さらに、金属蓋体を備える、1 ~ 7 項のいずれか一項に記載の全固体電池。

9 前記樹脂封止体が、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂の少なくともいずれかからなる、1 ~ 8 項のいずれか一項に記載の全固体電池。

10 負極集電体層、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層、及び正極集電体層それぞれの前駆体を、この順で1組以上配置して、積層体を得ること、

前記積層体を、積層方向に、加圧圧縮して、全固体電池素子を得ること、

少なくとも一端に開口部を有する金属外装体を準備すること、

前記金属外装体の内部に、前記全固体電池素子を収容すること、及び、

前記開口部から、前記金属外装体の内部に、液体状の樹脂を注入及び硬化して、

前記開口部を封止し、前記全固体電池素子の、前記開口部に対向する面に接する樹脂封止体と、

前記樹脂封止体から、前記全固体電池素子と反対側に突出している、負極集電体層突出部及び正極集電体層突出部と、

前記全固体電池素子の外周と前記金属外装体の内周との間の隙間の少なくとも一部に、樹脂封入部と一体の隙間充填体と、

を形成すること、

10

20

30

40

50

を含む、

全固体電池の製造方法。

1 1 前記負極集電体層突出部及び前記正極集電体層突出部の長さが、それぞれ、0.1～50.0mmになるように、前記負極集電体層突出部及び前記正極集電体層突出部を切断すること、をさらに含む、10項に記載の方法。

1 2 前記負極集電体層突出部に負極集電板を連結すること、及び、前記正極集電体層突出部に正極集電板を連結すること、の少なくともいずれかを、さらに含む、10又は11項に記載の方法。

1 3 前記金属外装体が、両端に開口部を有する、10～12項のいずれか一項に記載の方法。

1 4 前記樹脂封止体に金属蓋体を連結することを、さらに含む、10～13項のいずれか一項に記載の方法。

【発明の効果】

【0012】

本開示の全固体電池及びその製造方法によれば、金属外装体の開口部を樹脂封止体で封止し、全固体電池素子の外周と金属外装体の内周との間の隙間の少なくとも一部に、樹脂封止体の一部が侵入した隙間充填体を形成する。その結果、全固体電池素子が、金属外装体内で移動することを抑制するため、全固体電池の劣化を抑制する全固体電池及びその製造方法を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】図1は、本開示の全固体電池の実施形態の一例を示す縦断面図である。

【図2】図2は、全固体電池素子における、負極集電体層と正極集電体層の配置を模式的に示した斜視図である。

【図3】図3は、図1の実施形態と隙間充填部の長さが異なる一例を示す縦断面図である。

【図4】図4は、図1の実施形態と隙間充填部の長さが異なる別の例を示す縦断面図である。

【図5】図5は、全固体電池素子の外周と金属外装体の内周との間の隙間全てに、隙間充填体が形成されている場合を示す縦断面図である。

【図6】図6は、負極集電体層突出部と負極集電板を連結する一例を示す縦断面図である。

【図7】図7は、負極集電体層突出部と負極集電板15を連結する別の例を示す縦断面図である。

【図8】図8は、正極集電体層を金属外装体に接地する一例を示す縦断面図である。

【図9】図9は、全固体電池素子の最外層が負極集電体層であり、この最外層の面を金属外装体の内周に接地する一例を示す縦断面図である。

【図10】図10は、全固体電池が金属蓋体を備える一例を示す縦断面図である。

【図11】図11は、金属外装体が両端に開口部を有し、負極集電板及び正極集電板を連結しない一例を示す縦断面図である。

【図12】図12は、金属外装体が両端に開口部を有し、正極集電板を連結した一例を示す縦断面図である。

【図13】図13は、金属外装体の端部の一部が開口している一例を示す縦断面図である。

【図14】図14は、本開示の全固体電池の製造方法の各工程を示す説明図である。

【図15】図15は、従来の全固体電池における負極集電体層突出部の結線について説明する縦断面図である。

【図16】図16は、従来の全固体電池の負極集電体層突出部に負極集電板を設置するときの状態を説明する縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

10

20

30

40

50

## 【0014】

以下、本開示の全固体電池及びその製造方法の実施形態を詳細に説明する。なお、以下に示す実施形態は、本開示の全固体電池及びその製造方法を限定するものではない。

## 【0015】

(全固体電池)

図1は、本開示の全固体電池の実施形態の一例を示す縦断面図である。

## 【0016】

全固体電池100は、全固体電池素子70、金属外装体90、及び樹脂封止体80を備える。以下、全固体電池素子70、金属外装体90、及び樹脂封止体80について説明する。

10

## 【0017】

(全固体電池素子)

全固体電池素子70は、負極集電体層10a~10e、負極活物質層20a~20f、固体電解質層30a~30d、正極活物質層40a~40d、及び正極集電体層50a~50dを有する。

## 【0018】

負極集電体層10a、負極活物質層20a、固体電解質層30a、正極活物質層40a、及び正極集電体層50aそれぞれは、この順で配置されて、単位電池60aを構成する。負極集電体層10b~10d、負極活物質層20b~20d、固体電解質層30b~30d、正極活物質層40b~40d、及び正極集電体層50b~50dについても同様であり、単位電池60b~60dを構成する。

20

## 【0019】

負極集電体層10b、10cは、負極活物質層20bを含む単位電池60bと、負極活物質層20cを含む単位電池60cと共用である。正極集電体50a、50bは、正極活物質層40aを含む単位電池60aと、正極活物質層40bを含む単位電池60bと共用である。正極集電体50c、50dは、正極活物質層40cを含む単位電池60cと、正極活物質層40dを含む単位電池60dと共用である。

## 【0020】

図1に示した実施形態では、全固体電池素子70が、4つの単位電池60a~60dを備えているが、これに限られない。全固体電池素子70は、単位電池を1つ以上有していればよい。また、全固体電池素子70の最外層、すなわち、負極活物質層20e、20fは省略してもよい。

30

## 【0021】

全固体電池素子70は、積層電池、及び捲回電池のいずれでもよく、モノポーラ、及びバイポーラのいずれでもよい。また、これらを相互に組み合わせてもよい。

## 【0022】

次に、負極集電体層10a~10e、負極活物質層20a~20f、固体電解質層30a~30d、正極活物質層40a~40d、及び正極集電体層50a~50dについて説明する。

## 【0023】

(負極集電体層)

負極集電体層10a~10eを構成する材料としては、その材料で作製された負極集電体層10a~10eが、全固体電池100の負極集電体層10a~10eとして機能する限り、特に限定されることはない。例えば、各種金属、Ag、Cu、Au、Al、Ni、Fe、ステンレス、若しくはTi等、又はこれらの合金を集電体層の材料として用いることができる。化学的安定性の観点から、負極集電体層10a~10eとしては、Cuの負極集電体層10a~10eが好ましい。また、耐食性の観点から、ステンレスの負極集電体層10a~10eが好ましい。

40

## 【0024】

(負極活物質層)

50

負極活物質層 20a ~ 20f の原材料は、負極活物質、並びに、随意に導電助剤、バインダー、及び固体電解質を含有している。これらの原材料は、これらの原材料で作製された負極活物質層 20a ~ 20f が、全固体電池 100 の負極活物質層 20a ~ 20f として機能する限り、次を選択することができる。

## 【0025】

負極活物質としては、金属イオン、例えば、リチウムイオン等を吸蔵及び放出可能である物質から選択され、グラファイト、ハードカーボン等の炭素材料、若しくは Si、Si 合金等のケイ素材料、又はこれらの組合せから選択できる。また、金属材料、例えば、インジウム、アルミニウム、若しくは、又はこれらの組合せから選択できる。

## 【0026】

導電助剤としては、炭素材、例えば、V G C F (気相成長法炭素繊維、V a p o r G r o w n C a r b o n F i b e r)、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、若しくはカーボンナノチューブ等、又はこれらの組合せから選択することができる。

## 【0027】

バインダーとしては、ポリマー樹脂、例えば、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、ブタジエンゴム (B R)、若しくはスチレンブタジエンゴム (S B R) 等、又はこれらの組合せから選択することができる。

## 【0028】

負極活物質層 20a ~ 20f の原材料としての固体電解質については、固体電解質層 30a ~ 30d に関して挙げる材料を用いることができる。

## 【0029】

(固体電解質層)

固体電解質層 30a ~ 30d の原材料は、固体電解質を含有している。固体電解質層 30a ~ 30d の原材料としては、この原材料で作製された固体電解質層 30a ~ 30d が、全固体電池 100 の固体電解質層 30a ~ 30d として機能する限り、次を選択することができる。

## 【0030】

固体電解質層 30a ~ 30d の原材料としては、リチウムイオン電池の固体電解質層として利用可能な材料から選択することができる。具体的には、固体電解質層 30a ~ 30d の材料として、硫化物系非晶質固体電解質、例えば、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2O \cdot Li_2S \cdot P_2S_5$ 、 $Li_2S$ 、 $P_2S_5$ 、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $LiI - Li_2S - SiS_2$ 、 $LiI - Li_2S - P_2S_5$ 、 $LiI - Li_2S - P_2O_5$ 、 $LiI - Li_3PO_4 - P_2S_5$  等；若しくは、酸化物系非晶質固体電解質、例えば、 $Li_2O - B_2O_3 - P_2O_5$ 、 $Li_2O - SiO_2$  等；若しくは、酸化物系結晶質固体電解質、例えば、 $LiI$ 、 $Li_3N$ 、 $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ 、 $Li_7Zr_2O_{12}$ 、 $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ 、 $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w (w < 1)$  等；若しくは、硫化物系結晶質固体電解質、例えば、 $Li_7P_3S_{11}$ 、 $Li_{3.25}P_{0.75}S_4$  等のガラスセラミックス、若しくは  $Li_{3.24}P_{0.24}Ge_{0.76}S_4$  等の thio-LiSiO 系の結晶等；又はこれらの組合せから選択することができる。

## 【0031】

(正極活物質層)

正極活物質層 40a ~ 40d の原材料は、正極活物質、並びに随意に導電助剤、バインダー、及び固体電解質を含有している。これらの原材料は、これらの原材料で作製された正極活物質層 40a ~ 40d が、全固体電池 100 の正極活物質層 40a ~ 40d として機能する限り、次を選択することができる。

## 【0032】

正極活物質としては、マンガン、コバルト、ニッケル及びチタンから選ばれる少なくとも 1 種の遷移金属及びリチウムを含む金属酸化物、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、若しくはニッケルコバルトマンガン酸リチウム等、異種元素置換 Li-Mn スピネル、チタン酸リチウム、リン酸金属リチウム、又はこれら

10

20

30

40

50

の組合せから選択できる。

【0033】

正極活物質は、リチウムイオン電導性能を有し、かつ活物質又は固体電解質と接触しても流動しない被覆層の形態を維持し得る物質で被覆されていてもよい。具体的には、正極活物質は、例えば  $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  等で被覆されていてもよい。

【0034】

正極活物質層 40a ~ 40d の導電助剤及びバインダーとしては、負極活物質層 20a ~ 20f に関して挙げた材料を用いることができる。また、正極活物質層 40a ~ 40d の原材料としての固体電解質については、固体電解質層 30a ~ 30d に関して挙げた材料を用いることができる。

10

【0035】

(正極集電体層)

正極集電体層 50a ~ 50d を構成する材料としては、この材料で作製された正極集電体層 50a ~ 50d が、全固体電池 100 の正極集電体層 50a ~ 50d として機能する限り、特に限定されることなく、各種金属、例えば、Ag、Cu、Au、Al、Ni、Fe、ステンレス、若しくは Ti 等、又はこれらの合金の集電体層を用いることができる。化学的安定性の観点から、正極集電体層 50a ~ 50d としては、Al の集電体層が好ましい。

【0036】

20

(金属外装体)

図 1 に示したように、金属外装体 90 は、少なくとも一端に開口部 91 を有する。全固体電池素子 70 は、金属外装体 90 に収容されている。図 1 に示した実施形態では、金属外装体 90 は、その一端に開口部 91 を有するが、これに限られない。すなわち、金属外装体 90 は、その両端に開口部 91 を有してもよい。

【0037】

金属外装体 90 は、金属材料製であればよい。金属材料に合金は含まれる。金属外装体 90 に用いられる金属材料としては、アルミニウム、アルミニウム合金、鋼、及びステンレス鋼、並びにこれらの組合せが挙げられる。

【0038】

30

金属外装体 90 は、板材（箔を除く）を塑性加工等した成形体であってもよいし、板材を接合した接合体であってもよいし、成形体と板材とを接合した複合接合体であってもよい。

【0039】

金属外装体 90 は、全固体電池 100 の通常の使用時において、変形しない肉厚を有する。金属外装体 90 の最小肉厚としては、0.5 mm 以上、1.0 mm 以上、1.5 mm 以上、2.0 mm 以上、又は 3.0 mm 以上であってよく、10.0 mm 以下、9.0 mm 以下、8.0 mm 以下、7.0 mm 以下、又は 6.0 mm 以下であってよい。

【0040】

(樹脂封止体)

40

図 1 に示したように、樹脂封止体 80 は、金属外装体 90 の開口部 91 を封止している。そして、樹脂封止体 80 は、全固体電池素子 70 における、開口部 91 に対向する面 71 に接している。樹脂封止体 80 は、金属外装体 90 の開口部 91 から樹脂を注入することによって形成される。よって、樹脂封止体 80 に用いる樹脂としては、硬化性樹脂がよい。硬化性樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂等が挙げられる。なお、樹脂の注入は、複数回に分けて行ってもよいため、複数種類の樹脂を使用してもよい。例えば、最初の注入ではエポキシ樹脂を用い、それが硬化してから、アクリル樹脂を注入することが挙げられる。

【0041】

(負極集電体層突出部)

50

負極集電体層 10 a ~ 10 e の一端は、負極活物質層 20 a ~ 20 f、固体電解質層 30 a ~ 30 d、及び正極活物質層 40 a ~ 40 d よりも、金属外装体 90 の開口部 91 の方向へ突出している。さらに、負極集電体層 10 a ~ 10 e の一端は、樹脂封止体 80 から全固体電池素子 70 と反対側に突出して、負極集電体層突出部 14 a ~ 14 e を形成している。負極集電体層 10 a ~ 10 e の一部は、樹脂封止体 80 に埋め込まれており、負極集電体層突出部 14 a ~ 14 e は、樹脂封止体 80 から突出している。

#### 【0042】

(正極集電体層突出部)

同様に、正極集電体層 50 a ~ 50 d の一端は、負極活物質層 20 a ~ 20 f、固体電解質層 30 a ~ 30 d、及び正極活物質層 40 a ~ 40 d から、金属外装体 90 の開口部 91 の方向へ突出している。さらに、正極集電体層 50 a ~ 50 d の一端は、樹脂封止体 80 から全固体電池素子 70 と反対側に突出して、正極集電体層突出部 54 a ~ 54 d を形成している。正極集電体層 50 a ~ 50 d の一部は、樹脂封止体 80 に埋め込まれており、正極集電体層突出部 54 a ~ 54 d は、樹脂封止体 80 から突出している。

#### 【0043】

ここで、図 1 においては、正極集電体層突出部 54 a ~ 54 d は、樹脂封止体 80 から突出していないように描写されているが、これは、次の理由による。図 2 は、全固体電池素子 70 における、負極集電体層 10 a ~ 10 c と正極集電体層 50 a ~ 50 c の配置を模式的に示した斜視図である。1つの単位電池についての負極活物質層、固体電解質層、及び正極活物質層は、一体で示してある。負極集電体層突出部 14 a ~ 14 d と正極集電体層突出部 54 a ~ 54 d は、それぞれが短絡しないように、互い違いに配置されている。図 1 は、図 2 の A - A 断面を示してものであるため、正極集電体層突出部 54 a ~ 54 d は、突出していない。しかし、図 2 の B - B 断面においては、正極集電体層突出部 54 a ~ 54 d は、樹脂封止体 80 から突出している。

#### 【0044】

(隙間充填体)

図 1 に示すように、樹脂封止体 80 は、さらに、全固体電池素子 70 の外周 72 と金属外装体 90 の内周 92 との間の隙間 93 の少なくとも一部に侵入して、隙間充填体 95 を形成している。この隙間充填体 95 により、全固体電池素子 70 が、金属外装体 90 の内部で移動することを抑制する。それによって、全固体電池 100 で短絡が発生したり、全固体電池素子 70 の金属外装体 90 に固定されている部分(図示しない)が破損したりすることを抑制できる。また、負極活物質層 20 a ~ 20 f、固体電解質層 30 a ~ 30 d、及び正極活物質層 40 a ~ 40 d の破損を抑制できる。その結果、全固体電池 100 の劣化を抑制できる。

#### 【0045】

次に、隙間充填体 95 の態様について説明する。図 3 は、図 1 の実施形態と隙間充填体 95 の長さが異なる一例を示す縦断面図である。図 4 は、図 1 の実施形態と隙間充填体の長さが異なる別の例を示す縦断面図である。図 1 及び図 3 ~ 4 に示すように、隙間充填体 95 の長さは、全固体電池素子 70 の最外層(図 1 及び図 3 ~ 4 の場合、負極活物質層 20 f)における、隙間充填体 95 側端面からの距離である。図 1 及び図 3 ~ 4 は、隙間充填体 95 の長さが、それぞれ、 $t_1$ 、 $t_2$ 、及び  $t_3$  である場合を示す。

#### 【0046】

隙間充填体 95 が存在すれば、その長さが短くても、隙間充填体 95 の機能は、発揮される。隙間充填体 95 の長さは、全固体電池素子 70 の最外層の長さに対して、20%以上であることが好ましく、50%以上がより好ましく、100%であってもよい。隙間充填体 95 の長さが、全固体電池素子 70 の最外層の長さに対して 100%とは、図 4 に示した場合である。全固体電池素子 70 の単位電池の積層数が多い場合には、隙間充填体 95 は長いことが好ましい。

#### 【0047】

図 5 は、全固体電池素子 70 の外周 72 と金属外装体 90 の内周 92 との間の隙間全て

10

20

30

40

50

に、隙間充填体 95 が形成されている場合を示す縦断面図である。図 5 に示した態様は、全固体電池素子 70 が金属外装体 90 の内部で移動しないという観点からは、優れた態様である。

【 0 0 4 8 】

後述するように、隙間充填体 95 は、金属外装体 90 の開口部 91 から、液状の樹脂を注入することによって形成される。したがって、図 5 のように、全固体電池素子 70 の外周 72 と金属外装体 90 の内周 92 との間の隙間全てに、隙間充填体 95 が形成できない場合もある。そのような場合には、図 4 のように、金属外装体 90 の底部 96 と、全固体電池素子 70 における、開口部 91 と反対側の面 73 とで形成される縦隙間 94 を残留させてもよい。

10

【 0 0 4 9 】

図 4 のような態様は、次のように表される。金属外装体 90 が、一端に開口部 91、他端に底部 96 を有し、かつ、底部 96 と樹脂封止体 80 とで、残留隙間 94 を形成している。

【 0 0 5 0 】

( 隙間 )

次に、全固体電池素子 70 と金属外装体 90 の間の隙間 93 について説明する。図 1 では、隙間 93 の厚さ ( 全固体電池素子 70 の外周 72 と金属外装体 90 の内周 92 との距離 ) が誇張して描かれているが、隙間 93 の厚さは、0.5 ~ 1.0 mm が好ましい。

【 0 0 5 1 】

20

樹脂封止体 80 は、開口部 91 から液状の樹脂を注入し、その樹脂を硬化させて形成される。隙間 93 の厚さが 0.5 mm 以上であれば、隙間 93 に液状の樹脂が侵入し易い。液状の樹脂の侵入の観点からは、隙間 93 の厚さは、1.0 mm 以上がより好ましく、1.5 mm 以上がより一層好ましい。隙間 93 は、全固体電池 100 の機能に寄与しない。液状の樹脂が隙間 93 に侵入する限りにおいて、隙間 93 はできるだけ薄いことが好ましい。薄い隙間 93 は、全固体電池 100 の小型化に寄与する。全固体電池の小型化の観点からは、隙間 93 の厚さは、5.0 mm 以下がより好ましく、3.0 mm 以下がより一層好ましい。なお、隙間 93 の厚さが、部位によって異なる場合は、隙間 93 の厚さが最小の部位を、上述した範囲にすることが好ましい。

【 0 0 5 2 】

30

( 負極集電体層突出部及び正極集電体層突出部の結線 )

負極集電体層突出部 14a ~ 14e それぞれは、1 つに束ねられる。正極集電体層突出部 54a ~ 54d についても同様である。

【 0 0 5 3 】

図 15 は、従来の全固体電池における負極集電体層突出部 14a ~ 14e の結線について説明する縦断面図である。なお、図 15 に示した従来の全固体電池 900 の構成要素で、本開示の全固体電池 100 の構成要素に相当する構成要素は、図 1 などと同じ符号にしてある。

【 0 0 5 4 】

図 15 ( a ) は、従来の全固体電池 900 の縦断面を示す模式図である。図 15 ( a ) に示した従来の全固体電池 900 の負極集電体層突出部 14a ~ 14e を、集合電極 510 に結線すると、図 15 ( b ) に示すようになる。負極集電体層突出部 14a ~ 14e を束ねて、溶着部 520 を形成して、集合電極 510 に結線する。

40

【 0 0 5 5 】

図 15 ( c ) は、図 15 ( b ) に示した従来の全固体電池 900 を、ラミネート外装体 530 に収容した状態を示す縦断面図である。図 15 ( d ) は、図 15 ( b ) に示した従来の全固体電池を樹脂封止 540 した縦断面図である。図 15 ( c ) 及び図 15 ( d ) から分かるように、負極集電体層突出部 14a ~ 14e を束ねると、スペースを必要とするだけでなく、引張の力によって、負極集電体層突出部 14a ~ 14e が断線しやすい。

【 0 0 5 6 】

50

図16は、従来の全固体電池900の負極集電体層突出部14a~14eに負極集電板15を設置するときの状態を説明する縦断面図である。なお、図16に示した従来の全固体電池900の構成要素で、本開示の全固体電池100の構成要素に相当する構成要素は、図1等と同じ符号にしてある。

【0057】

図16(a)は、従来の全固体電池900の縦断面を示す模式図である。図16(a)に示した従来の全固体電池900の負極集電体層突出部14a~14eに、負極集電板15を設置しようとするとき、図16(b)に示したように、負極集電体層突出部14a~14eに折れ曲がりが発生する。負極集電体層突出部14a~14eは、数十 $\mu$ mのアルミニウム箔又は銅箔等の金属箔であり、その強度が低いためである。無理に接合しようすると、スパッタが発生し、図16(b)に示したように、スパッタ痕が残る。

10

【0058】

本開示の全固体電池100においては、このような問題が発生し難いことを、図面を用いて、負極集電体層突出部14a~14e及び正極集電体層突出部54a~54dの長さ、並びに負極集電板15及び正極集電板55の設置の観点から説明する。

【0059】

(負極集電体層突出部及び正極集電体層の長さ、負極集電板及び正極集電板の連結)

図6は、負極集電体層突出部14a~14eと負極集電板15を連結する一例を示す縦断面図である。図6(a)は、負極集電板15を連結する前の状態を示す。図6(b)は、負極集電板15を連結した状態を示す図である。

20

【0060】

図6(a)から分かるように、負極集電体層10a~10eは、銅箔等の金属箔であるが、樹脂封止体80で負極集電体層10a~10eの一部を樹脂埋めすることにより、負極集電体層10a~10eをある程度固定することができる。また、樹脂封止体80から突出している負極集電体層突出部14a~14eについても、図6(b)に示すように、負極集電体層突出部14a~14eを、負極集電板15と連結できる。

【0061】

例えば、負極集電体層突出部14a~14eを、樹脂封止体80と負極集電板15で挟み込み、レーザ溶接又はアーク溶接等で、負極集電体層突出部14a~14eと負極集電板15を接合することができる。

30

【0062】

図6(b)で示した態様では、負極集電体層突出部14a~14eが折り返されてはいるものの、負極集電体層突出部14a~14eと負極集電板15とを問題なく連結できる。このように連結するためには、負極集電体層突出部14a~14eの長さは、50mm以下が好ましく、30mm以下がより好ましく、10mm以下がより一層好ましい。

【0063】

図7は、負極集電体層突出部14a~14eと負極集電板15を連結する別の例を示す縦断面図である。図7(a)は、負極集電板15を連結する前の状態を示す。図7(b)は、負極集電体層突出部14a~14eを切断した後の状態を示す。図7(c)は、負極集電体層突出部14a~14eを切断後に、負極集電板15を連結した状態を示す。

40

【0064】

図7(b)及び図7(c)から、より精度高く、負極集電体層突出部14a~14eと負極集電板15を連結できていることがわかる。このように連結するためには、負極集電体層突出部14a~14eの長さは、20mm以下が好ましく、10mm以下がより好ましく、3mm以下がより一層好ましい。負極集電体層突出部14a~14eの長さが短すぎると、負極集電板15の平面性によっては、負極集電板15と接触しない負極集電体層突出部14a~14eが出てくる。負極集電体層突出部14a~14eの長さは、0.1mm以上が好ましく、0.3mm以上がより好ましい。

【0065】

図6及び図7で、負極集電体層突出部14a~14eについて説明したが、図2のB-

50

B断面の図を用いれば、正極集電体層突出部54a～54dについても、同様の説明ができる。これらのことから、本開示の全固体電池100は、いわゆる端面集電をし易いといえる。

【0066】

(負極集電体層又は正極集電体層の金属外装体への設置)

負極集電体層10a～10e及び正極集電体層50a～50dのいずれかを、金属外装体90に接地してもよい。

【0067】

図8は、正極集電体層50a～50dに接地する例を示す縦断面図である。図8から分かるように、正極集電体層50a～50dの端面が金属外装体90の底部96の内壁に接している。全固体電池素子70が、金属外装体90の内部で僅かにでも移動すると、正極集電体層50a～50dの端面と、金属外装体90の底部96の内壁との接触が悪くなる。図8に示した態様では、全固体電池素子70の外周72と金属外装体90の内周92との間の隙間93全てに隙間充填体95を侵入させた樹脂封止体80によって、金属外装体90の内部での全固体電池素子70の移動を極力抑制する。

10

【0068】

(全固体電池素子の最外層の金属外装体への接地)

全固体電池素子70の最外層が、金属外装体90に接地されていてもよい。このとき、全固体電池素子70の最外層は、負極集電体層10a～10e又は正極集電体層50a～50dのいずれかである。このようにすることによって、短絡することはない。

20

【0069】

図9は、全固体電池素子70の最外層が負極集電体層10a、10dであり、この最外層の面を金属外装体90の内周92に接地した例を示す縦断面図である。図9に示した態様では、負極活物質層20aと固体電解質層30aとの間と、負極活物質層20dと固体電解質層30dとの間で段差を設けることによって、隙間充填体95を形成している。また、負極集電体層10a、10dが金属外装体90の内周92と接しているため、樹脂が、金属外装体90の底部96まで流入し難いため、縦隙間94は空間になっている。

【0070】

(金属蓋体)

図10は、全固体電池100が、樹脂封止体80における、全固体電池素子70と反対側の端面に、さらに、金属蓋体97を備える一例を示す縦断面図である。正極集電体層50a～50dは、金属蓋体97を貫通しているが、貫通孔に絶縁が施されているのは、いうまでもない。

30

【0071】

熱伝導率が高い金属蓋体97を備えることによって、放熱効果を増加させ、電池容量低下を抑制することができる。また、金属蓋体97によって、電池内部に水分が透過することを抑制する。

【0072】

(両端に開口部を有する金属外装体)

金属外装体90は、両端に開口部を有していてもよい。図11は、金属外装体90が両端に開口部91a、91bを有し、負極集電板及び正極集電板を連結しない一例を示す縦断面図である。図12は、金属外装体90が両端に開口部91a、91bを有し、負極集電板15を連結した一例を示す縦断面図である。

40

【0073】

図11及び図12のいずれの態様の場合も、両方の開口部91a、91bから液状の樹脂が注入される。そのため、全固体電池素子70の外周72と金属外装体90の内周92との間の全ての隙間93に隙間充填体95が形成されやすいが、これに限られず、一部に隙間93が残留してもよい。

【0074】

両端に開口部91a、91bを有する金属外装体90を用いることによって、長手方向

50

両側に、負極集電体層突出部 14 a ~ 14 e、正極集電体層突出部 54 a ~ 54 d を設けることができる。

【0075】

(金属外装体の開口部)

金属外装体 90 の開口部 91 は、金属外装体 90 の端部の全面が開口していなくてもよい。図 13 は、金属外装体 90 の端部の一部が開口している一例を示す縦断面図である。

【0076】

図 13 に示したように、開口部 91 は、金属外装体 90 の端部の一部である。このような場合、負極集電体層突出部 14 a ~ 14 e 及び正極集電体層突出部 54 a ~ 54 d の突出位置に限られる。したがって、樹脂封止体 80 中の負極集電体層 10 a ~ 10 e 及び正極集電体層 50 a ~ 50 d の配線が複雑になり易い。

10

【0077】

しかし、開口部 91 が小さいことによって、上述した金属蓋体 97 を設けたときと同じような効果が得られる。すなわち、熱伝導率が高い部位を増加させることによって、放熱効果を増加させ、電池容量低下を抑制することができる。また、開口部 91 が小さいことによって、電池内部に水分が透過することを抑制する。

【0078】

(全固体電池の製造方法)

全固体電池 100 の製造方法について、図面を参照しながら説明する。図 14 は、本開示の全固体電池の製造方法の各工程を示す説明図である。

20

【0079】

(前駆体の作製)

負極集電体層、負極活物質層、固体電解質層、正極活物質層、及び正極集電体層それぞれの前駆体を作成する。図 14 (a) に示したように、負極集電体層 10 a となる金属箔に負極活物質層 20 a、20 f となる負極活物質を両面塗布する。

【0080】

図 14 (b) に示したように、正極集電体層 50 a となる金属箔に、負極活物質層 20 a、20 b となる負極活物質を両面塗布した後、固体電解質層 30 a、30 b となる固体電解質を転写する。

【0081】

30

図 14 (c) に示したように、負極集電体層 10 a ~ 10 e、負極活物質層 20 a ~ 20 f、固体電解質層 30 a ~ 30 d、正極活物質層 40 a ~ 40 d、及び正極集電体層 50 a ~ 50 d、それぞれの前駆体を、この順で 1 組以上配置して、積層体を得る。

【0082】

図 14 (d) に示したように、積層体を、積層方向に、加圧圧縮して、全固体電池素子 70 を得る。加圧力は、300 ~ 500 MPa が好ましい。

【0083】

図 14 (e) に示したように、少なくとも一端に開口部 91 を有する金属外装体 90 を準備し、金属外装体 90 の内部に、全固体電池素子 70 を収容する。

【0084】

40

図 14 (f) に示したように、開口部 91 から、金属外装体 90 の内部に、液体状の樹脂を注入し硬化させる。樹脂としては、硬化型の樹脂が好ましく、エポキシ樹脂及びアクリル樹脂が挙げられる。硬化温度は、エポキシ樹脂の場合、100 ~ 150 が好ましい。

【0085】

このようにして、次が得られる。開口部 91 を封止している樹脂封止体 80 が得られる。樹脂封止体 80 は、全固体電池素子 70 における、開口部 91 に対向する面 71 に接している。負極集電体層突出部 14 ~ 14 e 及び正極集電体層突出部 54 a ~ 54 d が得られる。これらは、樹脂封止体 80 から、全固体電池素子 70 と反対側に突出している。全固体電池素子 70 の外周 72 と金属外装体 90 の内周 92 との間の隙間 93 の少なくとも

50

一部に、樹脂封止体 80 と一体の隙間充填体 95 が得られる。

【0086】

これらの他に、適宜、次のことを行ってもよい。負極集電体層突出部 14a ~ 14e 及び正極集電体層突出部 54a ~ 54d の長さが、それぞれ、0.1 ~ 50.0 mm になるように、負極集電体層突出部 14a ~ 14e 及び正極集電体層突出部 54a ~ 54d を切断してもよい。

【0087】

また、負極集電体層突出部 14a ~ 14d に負極集電板 15 を連結してもよいし、正極集電体層突出部 54a ~ 54d に正極集電板 55 (図示せず) を連結してもよい。

【0088】

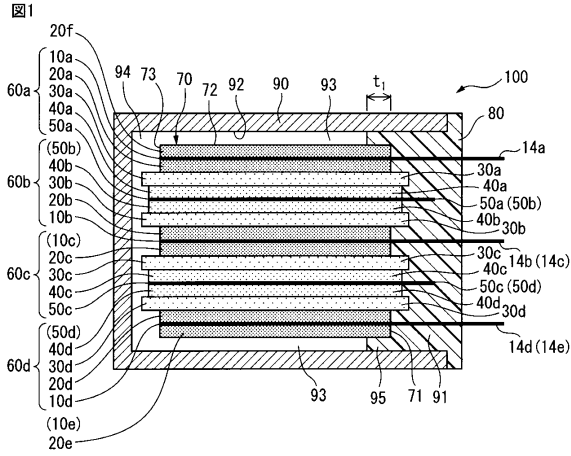
金属外装体 90 が、両端に開口部 91 を有してもよい。また、樹脂封止体 80 に金属蓋体 97 を連結してもよい。

【符号の説明】

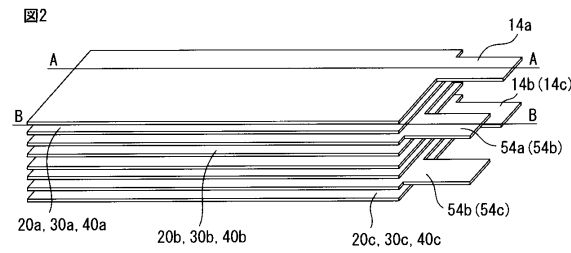
【0089】

10a、10b、10c、10d、10e	負極集電体層	
14a、14b、14c、14d、14e	負極集電体層突出部	
15	負極集電板	
20a、20b、20c、20d、20e、20f	負極活物質層	
30a、30b、30c、30d	固体電解質層	
40a、40b、40c、40d	正極活物質層	20
50a、50b、50c、50d	正極集電体層	
54a、54b、54c、54d	正極集電体層突出部	
60a、60b、60c、60d	単位電池	
70	全固体電池素子	
71	全固体電池素子における、開口部に対向する面	
72	全固体電池素子の外周	
73	全固体電池素子における、開口部と反対側の面	
80	樹脂封止体	
90	金属外装体	
91	開口部	30
92	金属外装体の内周	
93	隙間	
94	残留隙間(縦隙間)	
95	隙間充填体	
96	底部	
97	金属蓋体	
100	本開示の全固体電池	
510	集合電極	
520	溶着部	
530	ラミネート外装体	40
540	樹脂封止	
550	スパッタ痕	

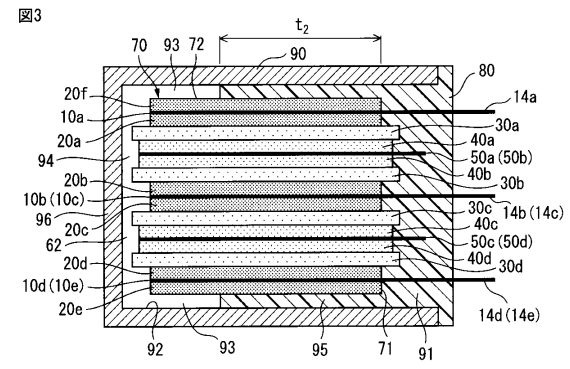
【 図 1 】



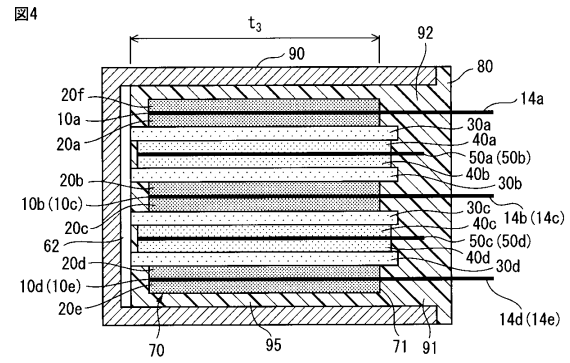
【 図 2 】



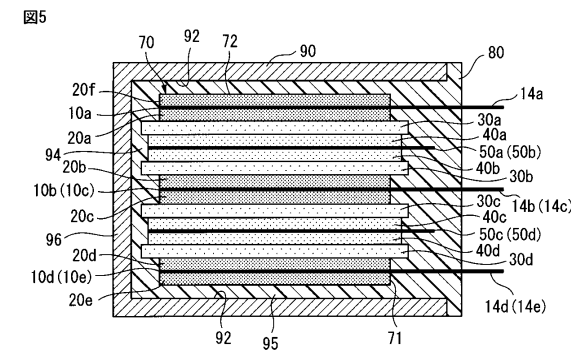
【 図 3 】



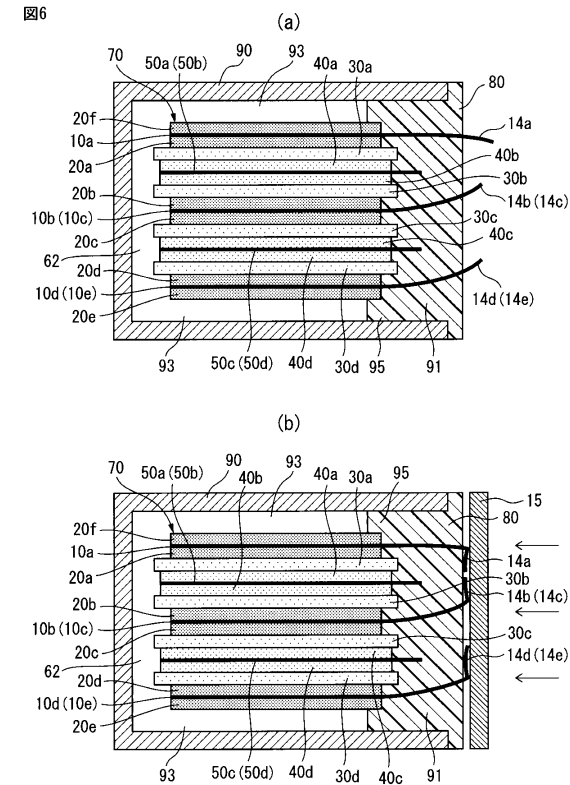
【 図 4 】



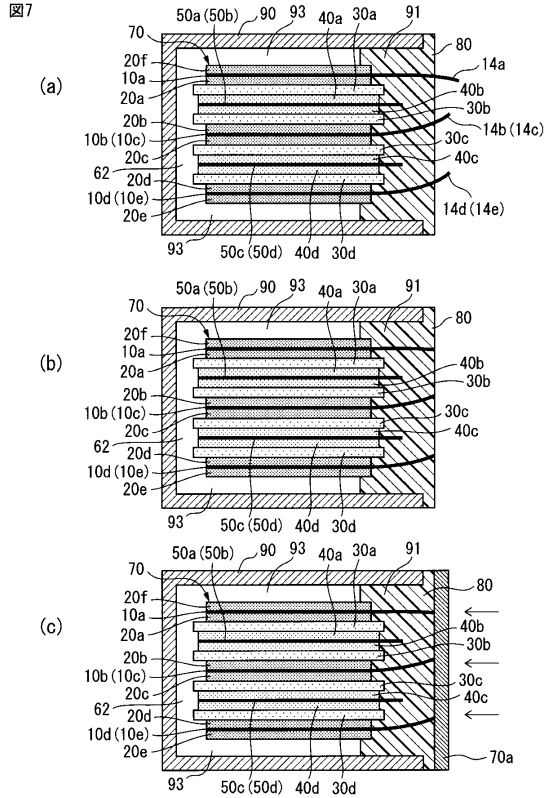
【 図 5 】



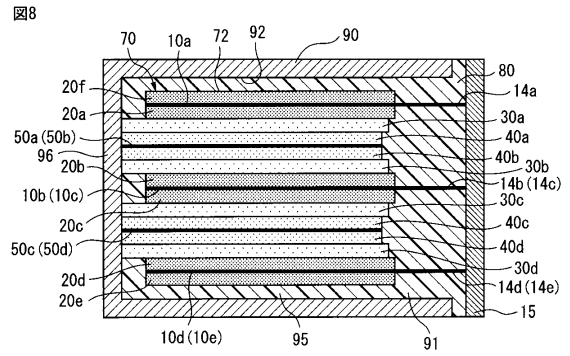
【 図 6 】



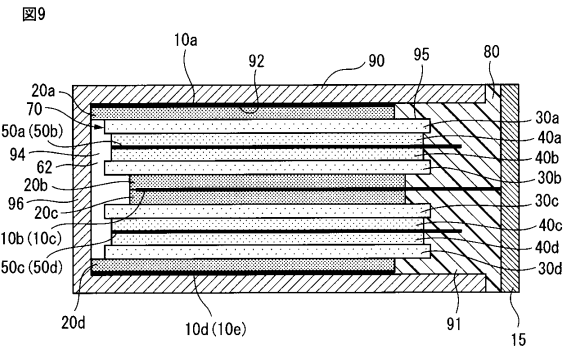
【 図 7 】



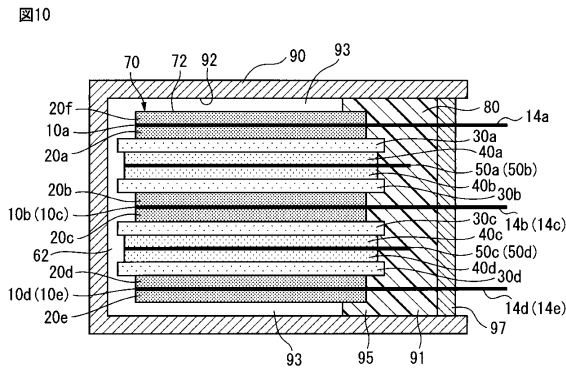
【 図 8 】



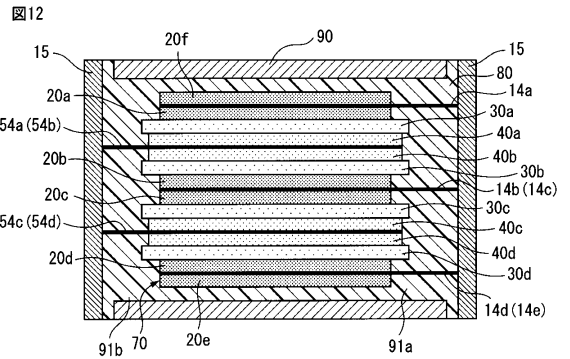
【 図 9 】



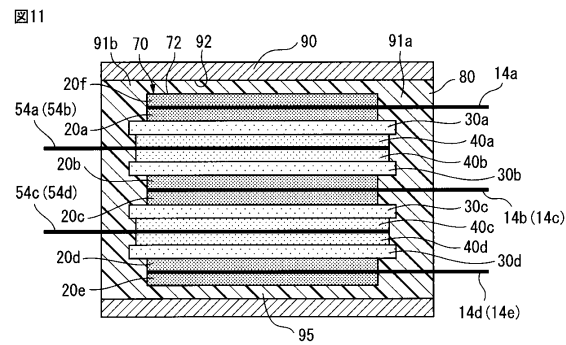
【 図 10 】



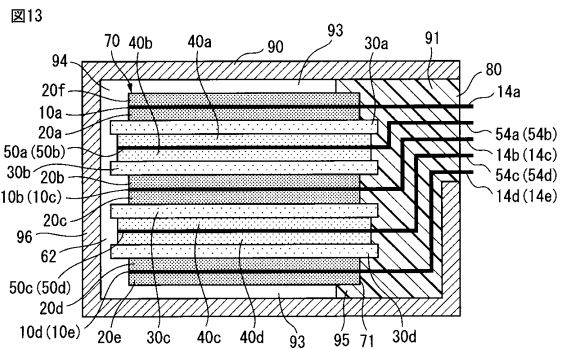
【 図 12 】



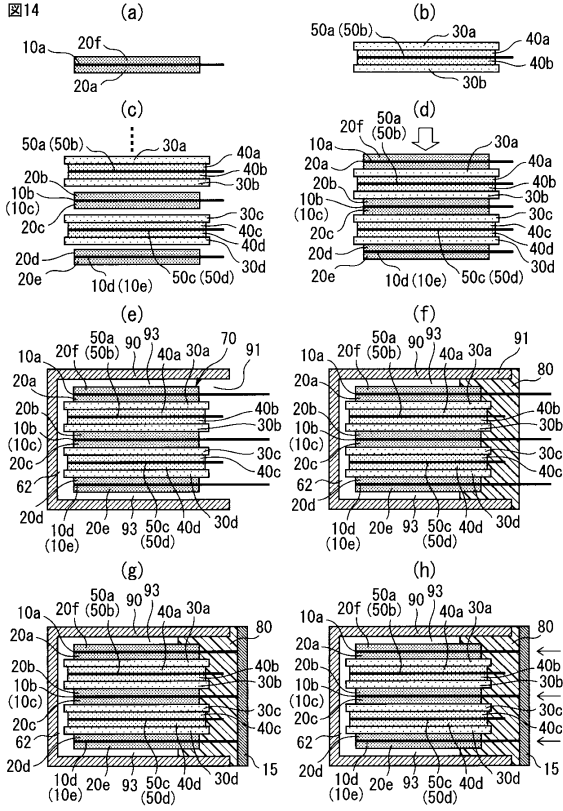
【 図 11 】



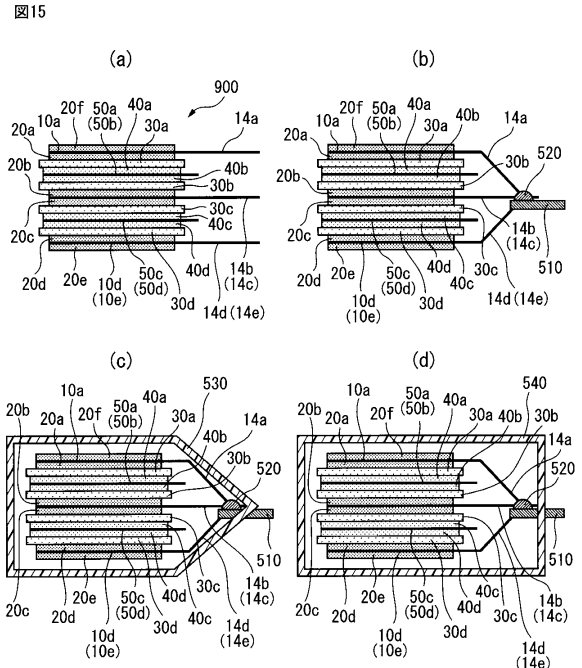
【 図 13 】



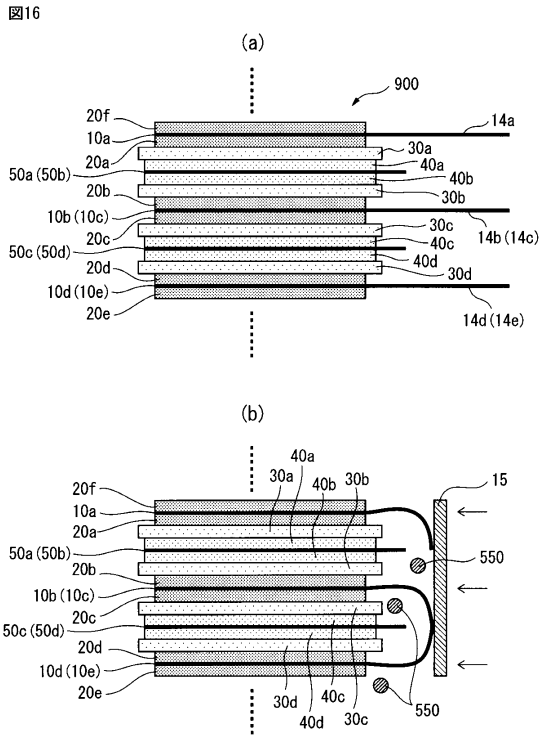
【 図 1 4 】



【 図 1 5 】



【 図 1 6 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 2/20 (2006.01) H 0 1 M 2/20 A

(72)発明者 鈴木 雄志  
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2009-032539(JP,A)  
特開2008-016263(JP,A)  
国際公開第2016/152565(WO,A1)  
特開2014-089842(JP,A)  
特開平10-092444(JP,A)  
米国特許第06242135(US,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H 0 1 M 10/05 - 10/0587  
H 0 1 M 2/02 - 2/08  
H 0 1 M 2/20 - 2/34