

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7429871号
(P7429871)

(45)発行日 令和6年2月9日(2024.2.9)

(24)登録日 令和6年2月1日(2024.2.1)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562
H 0 1 M 10/0585(2010.01)	H 0 1 M 10/0585
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M 4/13

請求項の数 5 (全14頁)

(21)出願番号 特願2020-572088(P2020-572088)	(73)特許権者 314012076 パナソニックIPマネジメント株式会社 大阪府門真市元町2番6号
(86)(22)出願日 令和1年11月21日(2019.11.21)	(74)代理人 100107641 弁理士 鎌田 耕一
(86)国際出願番号 PCT/JP2019/045584	(74)代理人 100143236 弁理士 間中 恵子
(87)国際公開番号 WO2020/166165	(72)発明者 河瀬 覚 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニック株式会社内
(87)国際公開日 令和2年8月20日(2020.8.20)	(72)発明者 西田 耕次 大阪府門真市大字門真1006番地 パ ナソニック株式会社内
審査請求日 令和4年11月2日(2022.11.2)	(72)発明者 筒井 靖貴 大阪府門真市大字門真1006番地 パ 最終頁に続く
(31)優先権主張番号 特願2019-26043(P2019-26043)	
(32)優先日 平成31年2月15日(2019.2.15)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

(54)【発明の名称】 電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1電極と、
前記第1電極と接する第1固体電解質層と、
第2電極と、
前記第2電極と前記第1固体電解質層との間に位置し、前記第2電極および前記第1固体電解質層と接する第2固体電解質層と、を備え、

前記第1固体電解質層における有機化合物の含有率は、前記第2固体電解質層における有機化合物の含有率よりも小さく、

前記第1固体電解質層の厚みは、前記第2固体電解質層の厚みよりも小さく、

前記第1固体電解質層の厚みは、0.5 μm以上かつ5 μm以下であり、かつ

前記第2固体電解質層の厚みは、3 μm以上かつ5.0 μm以下である、

電池。

【請求項2】

前記第1固体電解質層における有機化合物の含有率は、0.5質量%以下である、請求項1に記載の電池。

【請求項3】

前記第1固体電解質層の厚みは、1 μm以上かつ3 μm以下である、請求項1に記載の電池。

【請求項4】

前記第 2 固体電解質層の厚みは、5 μm 以上かつ 30 μm 以下である、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 5】

前記第 1 電極は、

第 1 集電体と、

前記第 1 集電体と接する第 1 活物質層と、を含み、

前記第 1 固体電解質層は、前記第 1 集電体と前記第 1 活物質層との界面を除いた前記第 1 活物質層の表面を、厚み 5 μm 以下で被覆している、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本開示は、電池に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、負極製膜工程と、第 1 固体電解質層製膜工程と、正極製膜工程と、第 2 固体電解質層製膜工程と、積層工程と、接合工程とを含む全固体電池の製造方法が開示されている。この製造方法では、第 1 固体電解質層および第 2 固体電解質層は、バインダーを含むスラリー状の組成物を用いて形成される。

【0003】

20

特許文献 2 には、第 1 の固体電解質と第 2 の固体電解質層とが重なり合うように第 1 の積層体と第 2 の積層体とを接合する工程を含む、全固体電池の製造方法が開示されている。この製造方法では、第 1 の積層体は、正極層と第 1 の固体電解質層とが接合されることによって形成されている。第 2 の積層体は、負極層と第 2 の固体電解質層とが接合されることによって形成されている。第 1 の固体電解質層および第 2 の固体電解質層は、共に、固体電解質およびバインダーを含むスラリーを用いて形成される。

【0004】

特許文献 3 には、固体電解質材料を溶媒中で接触反応させることによって得られたサスペンションを用いて、固体電解質を作製する方法が開示されている。さらに、この方法で作製された固体電解質を含む電池が開示されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】特許第 6175934 号公報

【文献】特開 2015 - 118870 号公報

【文献】特開 2016 - 117640 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

従来技術においては、電池の信頼性および容量の向上が望まれる。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本開示の電池は、

第 1 電極と、

前記第 1 電極と接する第 1 固体電解質層と、

第 2 電極と、

前記第 2 電極と前記第 1 固体電解質層との間に位置し、前記第 2 電極および前記第 1 固体電解質層と接する第 2 固体電解質層と、を備え、

前記第 1 固体電解質層における有機化合物の含有率は、前記第 2 固体電解質層における有機化合物の含有率よりも小さく、かつ

50

前記第 1 固体電解質層の厚みは、前記第 2 固体電解質層の厚みよりも小さい。

【発明の効果】

【0008】

本開示によれば、高信頼性および高容量を有する電池を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】図 1 は、本開示の一実施形態に係る電池の一例を示す断面模式図である。

【図 2】図 2 は、図 1 に示された電池 1 が複数積層された積層型全固体電池の第一の例を示す断面模式図である。

【図 3】図 3 は、図 1 に示された電池 1 が複数積層された積層型全固体電池の第二の例を示す断面模式図である。

10

【図 4】図 4 は、図 1 に示された電池 1 が複数積層された積層型全固体電池の第三の例を示す断面模式図である。

【図 5】図 5 は、図 1 に示された電池 1 が複数積層された積層型全固体電池の第四の例を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

(本開示に至った知見)

全固体電池は、たとえば、基本構成単位である単位電池が複数積層されることによって構成されている。単位電池は、第 1 電極と、第 2 電極と、第 1 電極と第 2 電極との間に位置する固体電解質層と、を備える。以下、単位電池は、単に「電池」と記載される。

20

【0011】

固体電解質層に要求される重要な特性は、高容量化のために厚さを薄くすること、および、第 1 電極と第 2 電極との電気的な接触による短絡を抑制することである。たとえば、一層のみからなる固体電解質層の薄層化は、原料となる固体電解質材料の粒径を小さくすることによって実現可能である。しかし、粒径が小さい固体電解質材料は、比表面積が大きい。したがって、固体電解質層を形成するために粒径が小さい固体電解質材料を用いる場合、固体電解質材料をスラリー化する際に必要なバインダーなどの有機化合物の量が増加する。有機化合物の増加は、固体電解質層の電気的抵抗の増加の要因となり、電池の高容量化および高出力化が困難となる。さらに、固体電解質層の薄層化は、たとえばピンホールのような欠陥を固体電解質層に生じさせる可能性を高める。これらの理由から、固体電解質層の薄層化は、高容量化、および、固体電解質層における短絡抑制を困難とする。

30

【0012】

本発明者らは、上記の重要な特性の両方を実現しうる固体電解質層について鋭意検討を行い、本開示の電池に到達した。

【0013】

(実施形態)

本開示の一態様を示す電池について、以下に図面を用いて説明する。なお、本開示における電池は、以下の態様に限定されるものではない。同一または類似の構成要素については、同一の符号を付してその説明を省略する場合がある。

40

【0014】

図 1 は、本開示の一実施形態に係る電池の一例を示す断面模式図である。図 1 に示された電池 1 は、後述の積層型全固体電池 2 の基本単位構成である単位電池である。電池 1 は、第 1 電極 10、第 1 固体電解質層 11、第 2 電極 12、および第 2 固体電解質層 13 を備える。第 1 固体電解質層 11 は、第 1 電極 10 と接する。第 2 固体電解質層 13 は、第 2 電極 12 と第 1 固体電解質層 11 との間に位置する。第 2 固体電解質層 13 は、第 2 電極 12 および第 1 固体電解質層 11 と接している。第 1 固体電解質層 11 における有機化合物の含有率は、第 2 固体電解質層 13 における有機化合物の含有率よりも小さい。第 1 固体電解質層 11 の厚みは、第 2 固体電解質層 13 の厚みよりも小さい。

【0015】

50

なお、第1固体電解質層11における有機化合物の含有率とは、第1固体電解質層11に1種類の有機化合物のみが含まれている場合はその有機化合物の含有率であり、複数種の有機化合物が含まれている場合はそれぞれの有機化合物の含有率の合計である。また、第2固体電解質層13における有機化合物の含有率とは、第2固体電解質層13に1種類の有機化合物のみが含まれている場合はその有機化合物の含有率であり、複数種の有機化合物が含まれている場合はそれぞれの有機化合物の含有率の合計である。

【0016】

ここで、固体電解質層に有機化合物が含まれることは、たとえば、固体電解質層の断面に対してエネルギー分散型X線分析(EDX)を行うことで確認できる。

【0017】

また、固体電解質層における有機化合物の含有率は、例えば、熱重量・示差熱同時分析法(TG-DTA)により得られる。乾燥膜である固体電解質層に対して、例えば赤外線乾燥を行うことで、固体電解質層に含有される有機化合物が焼き飛ばされる。その際の固体電解質層の質量変化を測定することで、固体電解質層における有機化合物の含有率を計算することができる。なお、代替方法としては、例えば、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)が挙げられる。

【0018】

また、第1固体電解質層11の厚みおよび第2固体電解質層13の厚みは、任意の複数の点(少なくとも3点以上、たとえば3点または5点)で測定された値の平均値でありうる。各固体電解質層の厚みは、切断面または破断面の顕微鏡像を用いて測定される。顕微鏡像は、走査型電子顕微鏡、レーザー顕微鏡、または光学顕微鏡を用いて得られる。また、各固体電解質層以外の各層の厚みについても、同様の方法で特定される。

【0019】

以下、電池1についてより詳しく説明する。

【0020】

第1電極10は、第1集電体101と、第1活物質層102とを備える。第1活物質層102は、第1集電体101上に配置され、かつ第1集電体101と接している。第1固体電解質層11は、第1集電体101上に配置されている第1活物質層102の表面を被覆していてもよい。換言すると、第1固体電解質層11は、第1集電体101と第1活物質層102との界面を除いた第1活物質層102の表面を、被覆していてもよい。第1活物質層102の表面を被覆する第1固体電解質層11の厚みは、たとえば5 μ m以下であってもよい。第1固体電解質層11が第1活物質層102の表面を被覆する構成によれば、電氣的短絡の発生をより確実に抑制できる。第1固体電解質層11は、第1集電体101と第1活物質層102との界面を除いた第1活物質層102の表面の全てを被覆していてもよい。なお、図1には、一例として、第1固体電解質層11が、第1集電体101と第1活物質層102との界面を除いた第1活物質層102の全ての表面を被覆する構成が示されている。しかし、第1固体電解質層11は、第1電極10と第2固体電解質層13との間に設けられていなければならない。したがって、第1固体電解質層11は、第1活物質層102の側面全体を被覆していなくてもよい。

【0021】

第2電極12は、第2集電体121と、第2活物質層122とを備える。第2活物質層122は、第2集電体121上に配置され、かつ第2集電体121と接している。たとえば、第2固体電解質層13は、第2活物質層122の表面を被覆していてもよい。換言すると、第2固体電解質層13は、第2集電体121と第2活物質層122との界面を除いた第2活物質層122の表面を、被覆していてもよい。第2固体電解質層13は、第2集電体121と第2活物質層122との界面を除いた第2活物質層122の表面の全てを被覆していてもよい。なお、図1には、一例として、第2固体電解質層13が、第2集電体121と第2活物質層122との界面を除いた第2活物質層122の全ての表面を被覆する構成が示されている。しかし、第2固体電解質層13は、第2電極12と第1固体電解質層11との間に設けられていなければならない。したがって、第2固体電解質層13は、第2活

10

20

30

40

50

物質層 1 2 2 の側面全体を被覆していなくてもよい。

【 0 0 2 2 】

電池 1 は、換言すると、第 1 電極 1 0 と第 2 電極 1 2 とが、第 1 固体電解質層 1 1 および第 2 固体電解質層 1 3 を介して対向して配置された構成を有する。また、電池 1 の固体電解質層は、第 1 固体電解質層 1 1 および第 2 固体電解質層 1 3 の両方によって構成されている。第 1 固体電解質層 1 1 の厚みと第 2 固体電解質層 1 3 の厚みとの総和には、(i) 電池の高容量化のために小さくすること、および (ii) 第 1 活物質層 1 0 2 と第 2 活物質層 1 2 2 との電気的な接触による短絡を抑制すること、の重要な特性が要求される。

【 0 0 2 3 】

なお、電池 1 を駆動させるためだけであれば、第 1 固体電解質層 1 1 または第 2 固体電解質層 1 3 のいずれかのみでの単層形成でもよい。しかし、電池 1 について、上記要求特性の (i) および (ii) の両立を安定的に実現することを鑑み、さらに固体電解質層の欠陥発生の可能性などを考慮すると、第 1 固体電解質層 1 1 または第 2 固体電解質層 1 3 のいずれかのみでの固体電解質層を形成することは望ましくないと考えられる。たとえば、固体電解質層が単層で構成される場合、当該固体電解質層を薄く形成するためには、粒径が小さい固体電解質材料を使用することになる。その場合、上述のとおり、固体電解質材料をスラリー化する際に必要なバインダーなどの有機化合物の量が増加し、形成される固体電解質層は、全体的に有機化合物を多く含むものとなる。その結果、固体電解質層は、全体に渡って電氣的抵抗が高いものとなる。さらに、薄層化によって、固体電解質層の全体に渡って、ピンホールのような欠陥が生じる可能性も高くなる。したがって、単層の固体電解質層の単なる薄層化は、かえって特性を低下させる、すなわち短絡抑制を困難にする、および、容量の低下を引き起こす可能性がある。

【 0 0 2 4 】

本実施形態における電池 1 では、固体電解質層は、第 1 固体電解質層 1 1 および第 2 固体電解質層 1 3 の 2 つの層を含んでいる。さらに、第 1 固体電解質層 1 1 は、第 2 固体電解質層 1 3 よりも薄く、かつ有機化合物の含有率が第 2 固体電解質層 1 3 における有機化合物の含有率よりも小さい。したがって、第 1 固体電解質層 1 1 は、固体電解質層全体の薄層化を実現させることができ、さらに有機化合物の含有率の増加による特性の低下も生じさせない。さらに、より大きい厚さを有する第 2 固体電解質層 1 3 の作製には、薄層化のために粒径が小さい固体電解質材料を用いる必要がないため、ピンホールのような欠陥が生じる可能性が低い。したがって、第 2 固体電解質層 1 3 により、固体電解質層全体の短絡抑制の機能が向上する。このように、電池 1 の固体電解質層は、有機化合物の含有率を高めることなく薄層化を実現する第 1 固体電解質層 1 1 と、ピンホールのような欠陥が含まれにくく十分に短絡抑制できる第 2 固体電解質層 1 3 とを含む。したがって、電池 1 は、上記要求特性の (i) および (ii) の両立を安定的に実現することができる。なお、固体電解質層が 3 つ以上の層を含む場合、固体電解質層が厚くなるため、上記要求特性の (i) および (ii) の両立を安定的に実現することができない。また、固体電解質層が 3 つ以上の層を含む場合、固体電解質層における異種界面が多くなるため、上記要求特性の (i) および (ii) の両立を安定的に実現することができない。

【 0 0 2 5 】

第 1 固体電解質層 1 1 の厚みは、0 . 5 μ m 以上かつ 5 μ m 以下であってもよく、1 μ m 以上かつ 3 μ m 以下であってもよい。第 1 固体電解質層 1 1 の厚みが当該範囲内を満たすことにより、後述する形成方法において膜欠陥が発生するリスクが抑制され、電氣的短絡の発生がより確実に抑制されうる。

【 0 0 2 6 】

第 1 固体電解質層 1 1 における有機化合物の含有率は、0 . 5 質量% 以下であってもよい。第 1 固体電解質層 1 1 に含まれる有機化合物が 0 . 5 質量% 以下であることにより、電氣的抵抗を増加させることなく、固体電解質層全体の薄層化が可能となる。したがって、この構成によれば、電池 1 は、上記要求特性の (i) および (ii) の両立をより安定的に実現することができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

第1固体電解質層11は、有機化合物を含んでいなくてもよい。これにより、電池1は、上記要求特性の(i)および(ii)の両立をより一層安定的に実現することができる。なお、第1固体電解質層11が有機化合物を含まないとは、第1固体電解質層11を形成するために意図的に有機化合物が使用されないことを意味している。したがって、たとえば、用いられる材料に微量の有機化合物が不可避に含まれており、その結果、形成される第1固体電解質層11にごく微量、たとえば0.2質量%以下の有機化合物が残存している場合は、第1固体電解質層11が有機化合物を含まないと解される。

【 0 0 2 8 】

第2固体電解質層13の厚みは、3 μm 以上かつ50 μm 以下であってもよく、5 μm 以上かつ30 μm 以下であってもよい。第2固体電解質層13が3 μm 以上の厚みを有することにより、電気的短絡の発生をより確実に抑制できる。第2固体電解質層13が50 μm 以下の厚みを有することにより、電池1の高容量化を実現できる。

10

【 0 0 2 9 】

以下、第1電極10が負極であり、第1固体電解質層11が負極側の固体電解質層であり、第2電極12が正極であり、第2固体電解質層13が正極側の固体電解質層である場合を例に挙げて説明する。

【 0 0 3 0 】

第1電極10および第2電極12には、たとえば、公知の全固体電池(たとえば、リチウムイオン電池)に用いられている負極および正極が、それぞれ適用されうる。

20

【 0 0 3 1 】

第1集電体101には、公知の全固体電池(たとえば、リチウムイオン電池)に用いられている負極集電体が適用されうる。たとえば、Cu箔、Al箔、およびSUS箔などが用いられうる。第1集電体101の厚みは、たとえば5 μm 以上かつ100 μm 以下であってもよい。

【 0 0 3 2 】

第1活物質層102には、公知の全固体電池(たとえば、リチウムイオン電池)に用いられている負極活物質が適用されうる。たとえば、グラファイトおよび金属Liなどの公知の負極活物質が用いられうる。第1活物質層102に用いられる活物質材料は、この限りでなく、LiまたはMgなどのイオンを離脱および挿入することができる各種材料を用いることができる。また、第1活物質層102に含まれうる活物質材料以外の材料として、硫化物固体電解質および酸化物固体電解質などの任意の固体電解質が挙げられる。硫化物固体電解質として、たとえば $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5$ の混合物が用いられうる。また、第1活物質層102は、アセチレンブラックなどの導電助材、および、ポリフッ化ビニリデンなどの結着用バインダーをさらに含有してもよい。第1活物質層102の厚みは、たとえば5 μm 以上かつ300 μm 以下であってもよい。

30

【 0 0 3 3 】

第2集電体121には、公知の全固体電池(たとえば、リチウムイオン電池)に用いられている正極集電体が適用されうる。たとえば、Cu箔、Al箔、およびSUS箔などが用いられうる。第2集電体121の厚みは、たとえば5 μm 以上かつ100 μm 以下であってもよい。

40

【 0 0 3 4 】

第2活物質層122には、公知の全固体電池(たとえば、リチウムイオン電池)に用いられている正極活物質が適用されうる。たとえば、コバルト酸リチウムおよび LiNO などの公知の正極活物質が用いられうる。第2活物質層122に用いられる活物質材料は、この限りでなく、LiまたはMgなどのイオンを離脱および挿入することができる各種材料を用いることができる。また、第2活物質層122に含まれうる活物質材料以外の材料として、硫化物固体電解質および酸化物固体電解質などの任意の固体電解質が挙げられる。硫化物固体電解質として、たとえば $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5$ の混合物が用いられうる。また、第2活物質層122は、アセチレンブラックなどの導電助材、および、ポリフッ化ビニリ

50

デンなどの結着用バインダーをさらに含有してもよい。第2活物質層122の厚みは、たとえば5 μm 以上かつ300 μm 以下であってもよい。

【0035】

第1固体電解質層11には、硫化物固体電解質、ハロゲン系固体電解質、および酸化物固体電解質などの任意の固体電解質材料を用いることができる。硫化物固体電解質として、たとえば $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ の混合物を用いることができる。第1固体電解質層11を形成するためのスラリー状の塗料として、前記固体電解質材料を溶剤中で反応させてエマルジョンとした溶液を利用することができる。特許文献3には、固体電解質材料を溶媒中でエマルジョン状に合成する方法が開示されている。固体電解質材料を溶媒中でエマルジョン状に合成させることによって得られた溶液を、以下、「エマルジョン溶液」と記載する。エマルジョン溶液を、第1固体電解質層11を形成するためのスラリー状の塗料として利用することにより、たとえば0.5 μm 以上かつ5 μm 以下の厚みを有し、かつ有機化合物の含有率が0.5質量%以下であるような、薄くかつ有機化合物の含有率が小さい第1固体電解質層11を作製することができる。

10

【0036】

第1固体電解質層11を形成する際に、たとえば、平均粒径0.5 μm 以下の固体電解質材料粉体を用いてもよい。粒径が小さい固体電解質材料は、大きい比表面積を有する。したがって、このような粒径が小さい固体電解質材料を通常の方法でスラリー化する場合、スラリー化に必要なバインダーのような有機化合物の量が増加する。このような有機化合物の量の増加は、固体電解質層の電気的抵抗の増加の要因となるため、電池の高容量化および高出力化を困難とする。一方、後述の第2固体電解質層13を形成する際と同様に、平均粒径0.5 μm 以上かつ20 μm 以下の固体電解質材料粉体を利用して、第1固体電解質層11を0.5 μm 以上かつ5 μm 以下の厚みとする場合、固体電解質材料粉体を十分に充填することが困難となり、固体電解質層による短絡抑制が困難となる。これらの方法に対し、上述のエマルジョン溶液を塗料として利用する方法の場合、粒径が小さい固体電解質材料を用いる場合であっても、スラリー状の塗料を得るために、バインダーのような有機化合物を増加させる必要がない。したがって、薄くかつ有機化合物の含有率が小さい第1固体電解質層11を作製しうる。

20

【0037】

ここで、本明細書において、固体電解質材料の平均粒径は、レーザー回折散乱式粒子径分布測定装置によって測定された体積粒度分布から評価したD50（すなわち、体積分布のメジアン径）である。

30

【0038】

第1固体電解質層11は、有機化合物を含んでいてもよい。第1固体電解質層11が有機化合物を含む場合、第1活物質層102を被覆するように第1固体電解質層11を形成する工程において、第1固体電解質層11に可撓性が付与されるため、欠陥の少ない第1固体電解質層11の形成が容易となる。また、第1固体電解質層11が有機化合物を含む場合、第1固体電解質層11と第2固体電解質層13との接合密着性を発現させることもできる。ただし、その場合も、第1固体電解質層11に含まれる有機化合物の含有率は、たとえば0.5質量%以下の範囲内とするとよい。

40

【0039】

なお、第1固体電解質層11は、上述のエマルジョン溶液を用いる方法以外の方法によっても作製しうる。たとえば、平均粒径が0.2 μm 以下のような固体電解質材料の微粒子を分散媒に分散させた分散液を塗料として用いても、第1固体電解質層11を作製することが可能である。

【0040】

第2固体電解質層13には、硫化物固体電解質、ハロゲン系固体電解質、および酸化物固体電解質などの任意の固体電解質材料を用いることができる。硫化物固体電解質として、たとえば $\text{Li}_2\text{S}:\text{P}_2\text{S}_5$ の混合物を用いることができる。たとえば3 μm 以上かつ50 μm 以下の厚みを有する第2固体電解質層13を形成するため、固体電解質材料として

50

、たとえば平均粒径 0.5 μm 以上かつ 20 μm 以下の粉体を利用することができる。

【0041】

固体電解質材料の粉体を、ポリフッ化ビニリデンおよびエラストマー類などの有機化合物を用いて溶媒と共に練り込んだスラリー状の塗料を作製し、この塗料を第2活物質層122上に、第2活物質層122を被覆するように塗布することで、第2固体電解質層13が形成されうる。

【0042】

第2固体電解質層13を形成するために用いる上記スラリー状の塗料には、上記有機化合物が、必要に応じて、固形分全体の0.5質量%以上かつ10質量%以下で含有されていてもよい。上記有機化合物が0.5質量%以上含まれる場合は、第2固体電解質層13の厚みを十分に維持することができるので、固体電解質層全体の電氣的短絡抑制の機能が向上する。上記有機化合物の含有率が10質量%以下である場合は、有機化合物に起因する電氣的抵抗の増大化を抑制できるので、電池の高容量化および高出力化が可能となる。

10

【0043】

以上のとおり、第2固体電解質層13は、厚みが第1固体電解質層11よりも大きく、かつ有機化合物の含有率が第1固体電解質層11よりも多い。この構成により、短絡のリスクの低減が可能となり、電池1の高容量化および容量品質の安定化を図ることが可能となる。

【0044】

なお、図1には示されていないが、電池1には、発電要素の外側であって、かつ第1集電体101および第2集電体121に挟まれる領域に、封止部材が設けられていてもよい。発電要素とは、第1活物質層102、第1固体電解質層11、第2活物質層122、および第2固体電解質層13である。封止部材は絶縁性を有してもよい。封止部材によれば、電池1の内部への水分の侵入を抑制したり、電池1の構造を維持して第1集電体101と第2集電体121との接触による短絡を防いだりできる。その結果、電池1の機械的強度が確保されうる。

20

【0045】

封止部材を構成する封止材料として、たとえば、熱可塑性樹脂を用いることができる。熱可塑性樹脂を用いることによって材料選択の幅が広がる。さらに、熱硬化性樹脂および光硬化性樹脂を封止材料として使用してもよい。これらは単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。封止材料のガラス転移温度が十分に高い場合、封止部材による封止強度を十分に維持できる。封止部材の機能を強化するために、封止材料は、機能性の粉末、および繊維などの他の材料を含んでいてもよい。他の材料としては、無機フィラー、およびシリカゲルなどが挙げられる。無機フィラーは構造維持力を強化できる。シリカゲルは耐水性を強化できる。これらの機能性の粉末又は繊維などは単独で使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。

30

【0046】

次に、本実施形態1における電池1の製造方法の一例について説明する。ただし、本開示の電池の製造方法はこれに限定されない。

【0047】

第1集電体101、第1活物質層102、第2集電体121、第2活物質層122、第1固体電解質層11、および第2固体電解質層13に用いられうる材料などは、上述のとおりである。

40

【0048】

まず、第1電極10の作製方法の一例について説明する。第1活物質層102の含有材料を溶媒と共に練り込んだスラリー状の塗料を作製する。溶媒には、公知の全固体電池（たとえば、リチウムイオン電池）の負極活物質層を作製する際に用いられる公知の溶媒を用いることができる。作製された塗料を第1集電体101上に塗工し、塗膜を乾燥させることによって、第1活物質層102が形成される。第1活物質層102の密度を高めるために、得られた乾燥膜をプレスしてもよい。これにより、第1集電体101上に、第1集

50

電極 101 と接する第 1 活物質層 102 が設けられた、第 1 電極 10 が得られる。

【0049】

第 1 電極 10 は、第 2 電極 12 よりも大きい面積を有していてもよい。この構成によれば、Li または Mg の析出によって生じる不具合を防止することができる。

【0050】

次に、第 1 電極 10 の第 1 活物質層 102 上に、第 1 固体電解質層 11 を形成する。たとえば、0.5 μm 以上かつ 5 μm 以下の厚みを有する第 1 固体電解質層 11 を形成する場合、上述のように、第 1 固体電解質層 11 を構成する固体電解質材料のエマルジョン溶液を、第 1 固体電解質層 11 の形成用の塗料として利用することができる。なお、第 1 固体電解質層 11 を形成する工程において、第 1 活物質層 102 を容易に被覆できるように第 1 固体電解質層 11 に可撓性を付与するため、および、第 1 固体電解質層 11 と第 2 固体電解質層 13 との接合密着性を向上させるために、第 1 固体電解質層 11 の形成用の塗料（たとえば、エマルジョン溶液）は、有機化合物を固形分全体の 0.5 質量% 以下で含んでいてもよい。

10

【0051】

第 1 固体電解質層 11 の形成には、ダイコート法、ドクターブレード法、ロールコーター法、スクリーン印刷法、およびインクジェット法のようなコーティング方法が適用されるが、これらの方法に限定されるものではない。特に、エマルジョン溶液が第 1 固体電解質層 11 の形成用の塗料として用いられる場合は、たとえばスプレー法およびインクジェット法を用いるとよい。

20

【0052】

以上の方法により、第 1 電極 10 上に第 1 固体電解質層 11 が形成された、第 1 電極側の積層体を得られる。

【0053】

次に、第 2 電極 12 の作製方法の一例について説明する。第 2 活物質層 122 の含有材料を溶媒と共に練り込んだスラリー状の塗料を作製する。溶媒には、公知の全固体電池（たとえば、リチウムイオン電池）の正極活物質層を作製する際に用いられる公知の溶媒を用いることができる。作製された塗料を第 2 集電体 121 上に塗工し、塗膜を乾燥させることによって、第 2 活物質層 122 が形成される。第 2 活物質層 122 の密度を高めるために、得られた乾燥膜をプレスしてもよい。これにより、第 2 集電体 121 上に、第 2 集電体 121 と接する第 2 活物質層 122 が設けられた第 2 電極 12 が得られる。

30

【0054】

次に、第 2 電極 12 の第 2 活物質層 122 上に、第 2 固体電解質層 13 を形成する。たとえば、3 μm 以上かつ 50 μm 以下の厚みを有する第 2 固体電解質層 13 を形成する場合、第 2 固体電解質層 13 を形成するための固体電解質材料には、たとえば平均粒径 0.5 μm 以上かつ 20 μm 以下の粉体を用いることができる。第 2 固体電解質層 13 の固体電解質材料の粉体、ポリフッ化ビニリデンおよびエラストマー類などの有機化合物、および溶媒を混合して、スラリー状の塗料を作製する。作製された塗料を第 2 活物質層 122 上に塗工し、塗膜を乾燥させることによって、第 2 固体電解質層 13 が形成される。第 2 固体電解質層 13 は、たとえば、第 2 活物質層 122 の表面を被覆するように形成する。

40

【0055】

第 2 固体電解質層 13 を形成するために用いる上記塗料には、上記有機化合物を、必要に応じてたとえば固形分全体の 0.5 質量% 以上かつ 10 質量% 以下の範囲で含有させることができる。上記塗料において、有機化合物が固形分全体の 0.5 質量% 以上含まれることにより、第 2 固体電解質層 13 の厚みを十分に維持することができるので、固体電解質層全体の電氣的短絡抑制の機能が向上する。上記塗料において、有機化合物が固形分全体の 10 質量% 以下含まれることにより、第 2 固体電解質層 13 の電氣的抵抗の増加を抑えることができるので、電池の高容量化および高出力化が可能となる。

【0056】

第 2 固体電解質層 13 の形成には、ダイコート法、ドクターブレード法、ロールコータ

50

一法、およびスクリーン印刷法のようなコーティング方法が適用されるが、これらの方法に限定されるものではない。

【0057】

以上の方法により、第2電極12上に第2固体電解質層13が形成された第2電極側の積層体が得られる。

【0058】

第1電極側の積層体と、第2電極側の積層体とを、第1固体電解質層11と第2固体電解質層13とを対向させるように接合させることで、電池1を得ることができる。

【0059】

なお、本実施形態では、第1電極10が負極であり、かつ第2電極12が正極である構成を例に挙げて説明したが、第1電極10が正極であり、かつ第2電極12が負極であってもよい。その場合は、正極側に位置する固体電解質層が第1固体電解質層11となり、負極側に位置する固体電解質層が第2固体電解質層13となる。したがって、正極側に位置する固体電解質層が、負極側に位置する固体電解質層よりも小さい厚みを有し、かつ、正極側に位置する固体電解質層が、負極側に位置する固体電解質層よりも小さい有機化合物の含有率を有する。このような構成であっても、短絡が抑制され、さらに高容量化および容量品質の安定化といった効果が得られる。

10

【0060】

本実施形態の電池は、積層型全固体電池を構成してもよい。当該全固体電池は、本実施形態の電池が基本構成単位である単位電池として複数積層されることによって、構成される。

20

【0061】

図2は、図1に示された電池1が複数積層された積層型全固体電池の第一の例を示す断面模式図である。第一の例の積層型全固体電池2では、隣り合う二つの電池1が、一方の電池1の第1集電体101と他方の電池1の第2集電体121とが接合されることによって、積層されている。すなわち、第一の例の積層型全固体電池2は、複数の電池1が電気的に直列に接続された積層電池である。第1集電体101と第2集電体121とは、直接接合されてもよいし、導電性接着剤または溶接法などを用いて接合されてもよい。

【0062】

図3は、図1に示された電池1が複数積層された積層型全固体電池の第二の例を示す断面模式図である。第二の例の積層型全固体電池3では、隣り合う二つの電池1が、一方の電池1の第1集電体101と他方の電池1の第1集電体101とが接合し、かつ、一方の電池1の第2集電体121と他方の電池1の第2集電体121とが接合することによって、積層されている。すなわち、第二の例の積層型全固体電池3は、複数の電池1が電気的に並列に接続された積層電池である。第1集電体101同士、および、第2集電体121同士は、それぞれ、直接接合されてもよいし、導電性接着剤または溶接法などを用いて接合されてもよい。

30

【0063】

図4は、図1に示された電池1が複数積層された積層型全固体電池の第三の例を示す断面模式図である。第三の例の積層型全固体電池4は、図3に示された積層型全固体電池3において、隣り合う二つの電池1が一つの第1集電体101を共用し、かつ隣り合う二つの電池1が一つの第2集電体121を共用している構成を有する。第三の例の積層型全固体電池4は、第二の例の積層型全固体電池3と同様、複数の電池1が電気的に並列に接続された積層電池である。

40

【0064】

積層型全固体電池4は、たとえば以下のような方法で形成できる。

【0065】

第1集電体101の上面および下面のそれぞれに第1活物質層102および第1固体電解質層11を形成した第1の部材と、第2集電体121の上面および下面のそれぞれに第2活物質層122および第2固体電解質層13を形成した第2の部材とを準備する。これ

50

ら第1の部材および第2の部材を、第1固体電解質層11と第2固体電解質層13とを対向させるように接合することで、複数の電池1が図4に示すように積層された積層電池が形成されうる。なお、積層型全固体電池4の上端または下端に配置される第1集電体101または第2集電体121には、片面のみに活物質層および固体電解質層が形成される。

【0066】

別の方法として、第1集電体101の上面に、第1活物質層102、第1固体電解質層11、第2固体電解質層13、および第2活物質層122が順次積層された第1の部材と、第2集電体121の上面に、第2活物質層122、第2固体電解質層13、第1固体電解質層11、および第1活物質層102が順次積層された第2の部材とを準備し、これらの第1の部材および第2の部材を積層する方法を用いてもよい。この方法によっても、複数の電池1が図4に示すように積層された積層電池が形成されうる。

10

【0067】

図5は、図1に示された電池1が複数積層された積層型全固体電池の第四の例を示す断面模式図である。第四の例の積層型全固体電池5は、図2に示された積層型全固体電池2において、隣り合う二つの電池1の第1集電体101および第2集電体121が一つの集電体を共用している構成を有する。第四の例の積層型全固体電池5は、第一の例の積層型全固体電池2と同様、複数の電池1が電氣的に直列に接続された積層電池である。

【0068】

積層型全固体電池5は、たとえば次のような方法で形成できる。

【0069】

第1集電体101および第2集電体121の両方を兼ねる集電体を準備する。当該集電体の下面に第1活物質層102および第1固体電解質層11を形成し、かつ、当該第1集電体101の上面に第2活物質層122および第2固体電解質層13を形成する。このような部材を複数準備して、それら複数の部材を第1固体電解質層11と第2固体電解質層13とを対向させるように接合する。これにより、複数の電池1が図5に示すように積層された積層電池が形成されうる。なお、積層型全固体電池5の上端または下端には、第1集電体101または第2集電体121が配置されるようにする。

20

【0070】

別の方法として、第1集電体101の上面に、第1活物質層102、第1固体電解質層11、第2固体電解質層13、および第2活物質層122が順次積層された部材を複数準備し、これらの部材を積層する方法を用いてもよい。なお、積層された状態において、第1集電体101は、第2集電体121としての機能しうる。この方法によっても、複数の電池1が図5に示すように積層された積層電池が形成されうる。

30

【0071】

本開示の電池を実施するための態様として上記に具体的に述べたが、本開示の電池は、これらに限定されるものではない。本開示は、信頼性に優れ、容量特性の良い電池に広く適用できる。

【産業上の利用可能性】

【0072】

本開示の電池は、各種電子機器、電気器具装置、および電気車輛などに好適に利用できる。

40

【符号の説明】

【0073】

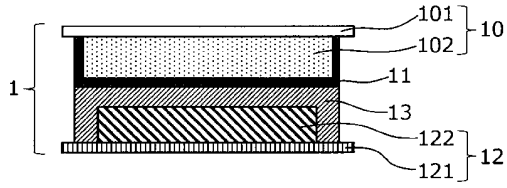
- 1 電池
- 2, 3, 4, 5 積層型全固体電池
- 10 第1電極
- 11 第1固体電解質層
- 12 第2電極
- 13 第2固体電解質層
- 101 第1集電体

50

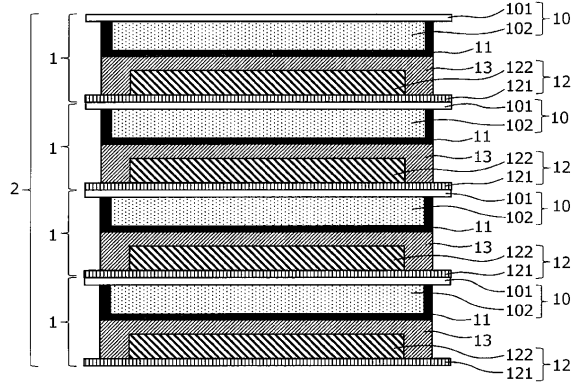
- 1 0 2 第 1 活物質層
- 1 2 1 第 2 集電体
- 1 2 2 第 2 活物質層

【 図面 】

【 図 1 】

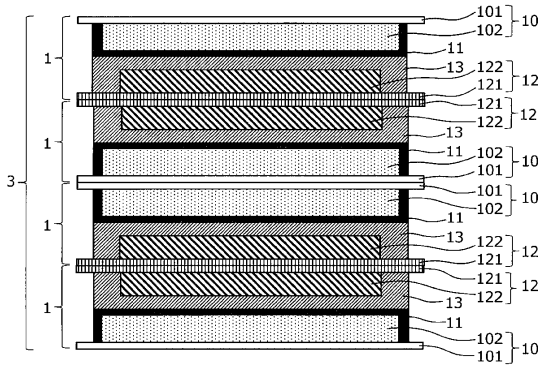


【 図 2 】

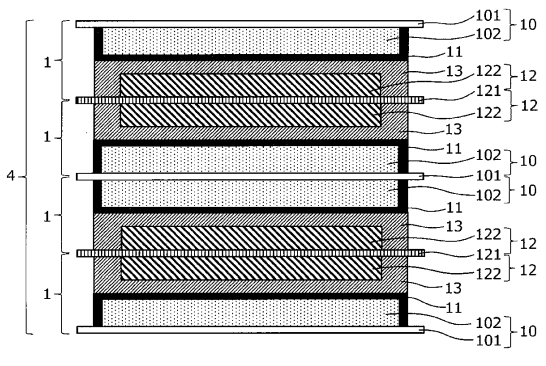


10

【 図 3 】



【 図 4 】



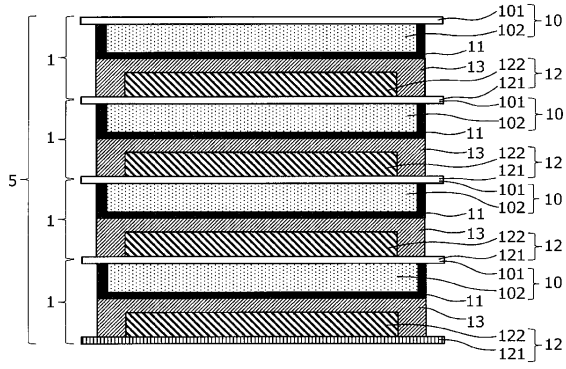
20

30

40

50

【 図 5 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

ナソニック株式会社内

審査官 儀同 孝信

- (56)参考文献 特開2018-195573(JP,A)
特開2005-044663(JP,A)
特開2000-285929(JP,A)
特開2001-351615(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 10/0562
H01M 10/0585
H01M 10/052
H01M 4/13