



(45)授权公告日 2019.04.23

权利要求书1页 说明书12页 附图5页

FIG. 1 is a schematic diagram of a multi-layered structure 100. The structure consists of a central stack of layers labeled 10(10a) through 10(10h), with outer layers 30(30a) and 30(30b). Arrows indicate the direction of light or signal flow. Two circular insets provide magnified views of the interfaces between the central layers and the outer layers, showing the layered structure of the interfaces.

1. 一种层叠型全固体电池, 具备层叠了多个发电元件的层叠体, 并且在该层叠体的外侧具备先行短路层, 所述层叠型全固体电池的特征在于,

在所述发电元件中层叠有正极集电体层、正极材料层、固体电解质层、负极材料层以及负极集电体层,

所述正极集电体层以及所述负极集电体层中的至少一方具备由于过电流而熔断的熔丝部,

所述先行短路层具有第1金属层、第2金属层以及设置在所述第1金属层与所述第2金属层之间并且在表面具有氧化覆膜的铝层,

所述发电元件彼此并联地电连接,

所述第1金属层与所述正极集电体层电连接,

所述第2金属层与所述负极集电体层电连接。

2. 根据权利要求1所述的层叠型全固体电池, 其特征在于,

所述发电元件中的所述正极集电体层、所述正极材料层、所述固体电解质层、所述负极材料层和所述负极集电体层的层叠方向、所述层叠体中的多个所述发电元件的层叠方向、所述先行短路层中的所述第1金属层、所述铝层和所述第2金属层的层叠方向、以及所述层叠体和所述先行短路层的层叠方向是相同的方向。

3. 根据权利要求2所述的层叠型全固体电池, 其特征在于,

在从层叠方向观察时, 所述正极材料层、所述固体电解质层以及所述负极材料层的外缘相比所述先行短路层的外缘存在于内侧。

4. 根据权利要求1~3中的任意一项所述的层叠型全固体电池, 其特征在于,

在所述第1金属层中, 包含与构成所述正极集电体层的材料相同的材料,

在所述第2金属层中, 包含与构成所述负极集电体层的材料相同的材料。

层叠型全固体电池

技术领域

[0001] 本发明涉及层叠型全固体电池。

背景技术

[0002] 如专利文献1公开那样,已知在层叠型全固体电池中,在正极集电体或者负极集电体中设置由于过电流而熔断的熔丝部的技术。由此,认为能够进一步提高短路发生时的安全性。

[0003] 另外,如专利文献2公开那样,已知在层叠型全固体电池中,与正极、负极独立地设置短路用电极的技术。由此,认为在电池壳体被压破或者被钉子刺到的情况下,能够使得在短路用电极中迅速地发生短路,能够降低电池电压。

[0004] 进而,如专利文献3公开那样,已知在层叠型电池中,作为最外层的电极层,设置未用活性材料包覆的阴极、未用活性材料包覆的阳极、以及在该阴极与阳极之间设置的破断能量低的隔件的技术。由此,认为针对外部冲击,能够在最外层中引起短路,能够在降低层叠型电池的电压的同时,促进层叠型电池的散热。

[0005] 【专利文献1】日本特开2004-311073号公报

[0006] 【专利文献2】日本特开2015-018710号公报

[0007] 【专利文献3】日本专利第4554676号

发明内容

[0008] 在专利文献1公开的层叠型全固体电池中,通过使正极集电体或者负极集电体的形状变化(例如使厚度变薄、使宽度变细等)来减小剖面积,作为熔丝部。由此,例如,在刺钉试验中使层叠型全固体电池短路而产生了过电流的情况下,由于该过电流,熔丝部能够熔断。然而,在如专利文献1公开那样减小集电体的剖面积而作为熔丝部的情况下,存在集电体的电阻增加、电池的输出降低这样的问题。本领域技术人员即使参照专利文献1~3也无法解决该问题。

[0009] 另外,在将发电元件(单电池)层叠多个而作为层叠型全固体电池的情况下,当通过刺钉试验使一个发电元件短路时,电子从其它发电元件流入到该一个发电元件。层叠数越增加,流入到该一个发电元件的电子的量越增加,作为结果,存在电池短路时的焦耳热变大这样的问题。本领域技术人员即使参照专利文献1~3也无法解决该问题。

[0010] 鉴于以上,在本申请中公开一种层叠型全固体电池,能够抑制电池的输出降低,并且在由于刺钉等外部应力而使层叠型全固体电池短路的情况下也能够抑制焦耳热。

[0011] 在本申请中,作为用于解决上述问题的手段,公开一种层叠型全固体电池,具备层叠了多个发电元件的层叠体,并且在该层叠体的外侧具备先行短路层,其中,在所述发电元件中层叠有正极集电体层、正极材料层、固体电解质层、负极材料层以及负极集电体层,所述正极集电体层以及所述负极集电体层中的至少一方具备由于过电流而熔断的熔丝部,所述先行短路层具有第1金属层、第2金属层以及设置在所述第1金属层与所述第2金属层之间

并且在表面具有氧化覆膜的铝层,所述发电元件彼此并联地电连接,所述第1金属层与所述正极集电体层电连接,所述第2金属层与所述负极集电体层电连接。

[0012] “层叠了多个发电元件的层叠体”是指,除了以相互直接接触的方式层叠了多个发电元件的层叠体以外,还包括隔着某种层(例如绝缘层)、间隔(例如空气层)层叠了多个发电元件的层叠体的概念。

[0013] “先行短路层”是指,相比层叠体处于外侧的层,因此意味着在刺钉试验中,相比层叠体先被钉子刺到,能够相比层叠体先短路的层。此外,在电池的通常使用时,“先行短路层”不会短路(即在电池的通常使用时第1金属层和第2金属层通过氧化覆膜被绝缘)。

[0014] “正极集电体层以及负极集电体层中的至少一方具备由于过电流而熔断的熔丝部”是指,正极集电体层以及负极集电体层中的至少一方除了通过使集电体层的形状变化等来与集电体层一体地具备熔丝部的方式以外,还包括使用与集电体层不同的材料而与集电体层独立地具备熔丝部的方式的概念。

[0015] 在本公开的层叠型全固体电池中,优选为所述发电元件中的所述正极集电体层、所述正极材料层、所述固体电解质层、所述负极材料层和所述负极集电体层的层叠方向、所述层叠体中的多个所述发电元件的层叠方向、所述先行短路层中的所述第1金属层、所述铝层和所述第2金属层的层叠方向、以及所述层叠体和所述先行短路层的层叠方向是相同的方向。这是为了取得更显著的效果。

[0016] 在本公开的层叠型全固体电池中,优选为在从层叠方向观察时,所述正极材料层、所述固体电解质层以及所述负极材料层的外缘相比所述先行短路层的外缘存在于内侧。这样,通过使用面积大的先行短路层,取得更显著的效果。

[0017] 在本公开的层叠型全固体电池中,优选为在所述第1金属层中,包含与构成所述正极集电体层的材料相同的材料,在所述第2金属层中,包含与构成所述负极集电体层的材料相同的材料。这是为了通过统一构成材料来得到成本削减效果等。

[0018] 在具备上述结构的层叠型全固体电池中,先行短路层短路时的电阻小。因此,在刺钉试验时先行短路层短路的情况下,从各发电元件朝向先行短路层发生大的寄生电流,在熔丝部中流过大电流,能够通过该大电流使熔丝部容易地熔断。换言之,即使不使熔丝部的剖面积像以往那样小,也能够使刺钉试验时使熔丝部适当地熔断。即,能够增大熔丝部的剖面积,能够减小熔丝部的电阻,能够抑制电池的输出降低。

[0019] 另外,在具备上述结构的层叠型全固体电池中,在刺钉试验中,在一个发电元件短路之前先行短路层短路,熔丝部迅速地熔断。因此,能够抑制电子从其它发电元件流入到一个发电元件。作为结果,能够在刺钉试验中抑制电池的焦耳热。

[0020] 如以上所述,根据本公开,能够提供能够抑制电池的输出降低,并且在由于刺钉等外部应力而使层叠型全固体电池短路的情况下也能够抑制焦耳热的层叠型全固体电池。

附图说明

[0021] 图1是用于说明层叠型全固体电池100的层叠结构的概略图。

[0022] 图2是用于说明优选的一个方式中的正极材料层12、固体电解质层13以及负极材料层14与先行短路层30的大小的关系的概略图。

[0023] 图3是用于说明通常使用时的层叠型全固体电池100的电流方向的概略图。

[0024] 图4是用于说明在刺钉试验中先行短路层短路的情况下的层叠型全固体电池100的电流方向的概略图。

[0025] 图5是用于说明刺钉试验后的层叠型全固体电池100的状态的概略图。

[0026] 图6是示出针对实施例1、实施例2、比较例2以及比较例6的先行短路层刚刚刺钉试验后的电阻变化的测定结果的图。

[0027] 图7是示出刺钉试验前后的应用实施例1以及应用比较例1的层叠型全固体电池的电压分布的图。

[0028] 符号说明

[0029] 10:发电元件;11:正极集电体层;12:正极材料层;13:固体电解质层;14:负极材料层;15:负极集电体层;16:熔丝部;20:层叠体;30:先行短路层;31:第1金属层;32:第2金属层;33:氧化覆膜;34:铝层;100:层叠型全固体电池。

具体实施方式

[0030] 1.层叠型全固体电池

[0031] 在图1中,概略性地示出一个实施方式的层叠型全固体电池100的层结构。在图1中,为便于说明,省略了电池壳体等。

[0032] 如图1所示,层叠型全固体电池100具备层叠了多个发电元件10的层叠体20,并且在层叠体20的外侧具备先行短路层30,其中,在发电元件10中层叠了正极集电体层11、正极材料层12、固体电解质层13、负极材料层14以及负极集电体层15,正极集电体层11以及负极集电体层15中的至少一方(在图1所示的方式中仅为正极集电体层11)具备由于过电流而熔断的熔丝部16,先行短路层30具有第1金属层31、第2金属层32以及在第1金属层31与第2金属层32之间设置并且在表面具有氧化覆膜33的铝层34,发电元件10彼此被并联地电连接,第1金属层31与正极集电体层11电连接,第2金属层32与负极集电体层15电连接。

[0033] 1.1.发电元件10

[0034] 发电元件10是层叠正极集电体层11、正极材料层12、固体电解质层13、负极材料层14以及负极集电体层15而成的。即,发电元件10可作为单电池发挥功能。

[0035] 1.1.1.正极集电体层11

[0036] 正极集电体层11由金属箔、金属网状物等构成即可。特别优选为金属箔。在作为正极集电体层11使用了金属箔的情况下,通过使该金属箔的形状变化,能够容易地设置后述熔丝部16。正极集电体层11的厚度没有特别限定。作为构成正极集电体层11的金属,举出Cu、Ni、Al、Fe、Ti等。

[0037] 1.1.2.正极材料层12

[0038] 正极材料层12至少包含活性物质,进而任意地包含固体电解质、粘合剂以及导电助剂。活性物质使用公知的活性物质即可。能够选择公知的活性物质中的、吸收释放预定的离子的电位(充放电电位)不同的2个物质,将呈现富的电位的物质用作正极活性物质,将呈现贫的电位的物质用作后述负极活性物质。例如,在构成锂离子电池的情况下,作为正极活性物质,能够使用 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等锂化合物。正极活性物质的表面也可以由铈酸锂层等氧化物层包覆。固体电解质优选为无机固体电解质。这是因为,相比于有机聚合体电解质,离子传导度高。另外,这是因为,相比于有机聚合体电解质,耐热性优良。例如,举出

Li₃PO₄等氧化物固体电解质、Li₂S-P₂S₅等硫化物固体电解质。特别是,优选为包含Li₂S-P₂S₅的硫化物固体电解质,更优选为包含50摩尔%以上的Li₂S-P₂S₅的硫化物固体电解质。粘合剂能够使用丁二烯橡胶(BR)、丙烯酸酯丁二烯橡胶(ABR)、聚偏氟乙烯(PVdF)等各种粘合剂。作为导电助剂,能够使用乙炔黑、灶黑等碳材料、镍、铝、不锈钢等金属材料。正极材料层12中的各成分的含有量与以往相同即可。正极材料层12的形状也与以往相同即可。特别是,从能够容易地构成层叠型全固体电池100的观点来看,优选为片状的正极材料层12。在该情况下,正极材料层12的厚度优选为例如0.1μm以上且1mm以下,更优选为1μm以上且100μm以下。

[0039] 1.1.3. 固体电解质层13

[0040] 固体电解质层13包含固体电解质,并任意地包含粘合剂。固体电解质优选为上述无机固体电解质。关于粘合剂,能够适当地选择使用与在正极材料层12中使用的粘合剂同样的粘合剂。固体电解质层13中的各成分的含有量与以往相同即可。固体电解质层13的形状也与以往相同即可。特别是,从能够容易地构成层叠型全固体电池100的观点来看,优选为片状的固体电解质层13。在该情况下,固体电解质层13的厚度优选为例如0.1μm以上且1mm以下,更优选为1μm以上且100μm以下。

[0041] 1.1.4. 负极材料层14

[0042] 负极材料层14至少包含活性物质,进而任意地包含固体电解质、粘合剂以及导电助剂。活性物质使用公知的活性物质即可。能够选择公知的活性物质中的、吸收释放预定的离子的电位(充放电电位)不同的2个物质,将呈现富的电位的物质用作上述正极活性物质,将呈现贫的电位的物质用作负极活性物质。例如,在构成锂离子电池的情况下,作为负极活性物质,能够使用石墨等碳材料、各种氧化物、或者、金属锂、锂合金。关于固体电解质、粘合剂以及导电助剂,能够适当地选择使用与在正极材料层12中使用的固体电解质同样的例子。负极材料层14中的各成分的含有量与以往相同即可。负极材料层14的形状也与以往相同即可。特别是,从能够容易地构成层叠型全固体电池100的观点来看,优选为片状的负极材料层14。在该情况下,负极材料层14的厚度优选为例如0.1μm以上且1mm以下,更优选为1μm以上且100μm以下。但是,优选以使负极的电容大于正极的电容的方式决定负极材料层14的厚度。

[0043] 1.1.5. 负极集电体层15

[0044] 负极集电体层15由金属箔、金属网状物等构成即可。特别优选为金属箔。负极集电体层15的厚度没有特别限定。在作为负极集电体层15使用了金属箔的情况下,通过使该金属箔的形状变化,能够容易地设置后述熔丝部16。作为构成负极集电体层15的金属,举出Cu、Ni、Al、Fe、Ti等。

[0045] 1.1.6. 熔丝部16

[0046] 在层叠型全固体电池100中,正极集电体层11以及负极集电体层15中的至少一方(在图1所示的方式中仅为正极集电体层11)具备由于过电流而熔断的熔丝部16。能够通过使正极集电体层11、负极集电体层15的形状变化而形成熔丝部16。例如,利用金属箔构成正极集电体层11、负极集电体层15,使该金属箔的一部分的剖面积变小(变细、变薄),由此能够在正极集电体层11、负极集电体层15中设置熔丝部16。或者,还能够通过将正极集电体层11、负极集电体层15不同的材料(Co或者Pb等)连接到正极集电体层11、负极集电体层15

而形成熔丝部16。在此,在层叠型全固体电池100中,如后所述,在层叠体20的外侧设置了预定的先行短路层30,在该先行短路层30短路的情况下,在熔丝部16中流过的电流极其大,所以即使不使熔丝部16的剖面积像以往那样小,也能够使熔丝部30容易地熔断。

[0047] 1.2. 层叠体20

[0048] 层叠体20是层叠多个发电元件10而成的。发电元件10的层叠数没有特别限定,根据作为目的的电池的输出来适当地决定即可。在层叠体20中,既可以以相互直接接触的方式层叠多个发电元件10,也可以隔着某种层(例如绝缘层)或间隔(空气层)层叠多个发电元件10。在图1中,为便于说明,在发电元件10b与发电元件10c之间、发电元件10d与发电元件10e之间、以及发电元件10f与发电元件10g之间分别隔开间隔,但在多个发电元件10之间不需要间隔。从提高电池的输出密度的观点来看,优选以相互直接接触的方式层叠多个发电元件10。另外,如图1所示,在层叠型全固体电池100中,优选使层叠体20中的多个发电元件10的层叠方向和发电元件10中的各层11-15的层叠方向一致。这是为了得到更显著的效果。

[0049] 1.3. 先行短路层30

[0050] 先行短路层30是由于刺钉等外部应力而能够比层叠体20先短路的层。先行短路层30具有第1金属层31、第2金属层32以及在第1金属层31与第2金属层32之间设置并且在表面具有氧化覆膜33的铝层34。具备这样的结构的先行短路层30在电池的通常使用时,第1金属层31和第2金属层32通过氧化覆膜33被适当地绝缘,另一方面,在刺钉等短路时,电阻变得极其小。

[0051] 1.3.1. 第1金属层31

[0052] 第1金属层31由金属箔、金属网状物等构成即可。特别优选为金属箔。作为构成第1金属层31的金属,举出Cu、Ni、Al、Fe、Ti等。特别是,第1金属层31优选包含与构成正极集电体层11的材料相同的材料,更优选由与正极集电体层11实质上相同的材料构成。例如,在作为正极集电体层11使用铝箔的情况下,优选作为第1金属层31使用铝箔。这是为了通过统一构成材料来得到成本削减效果等。

[0053] 1.3.2. 第2金属层32

[0054] 第2金属层32由金属箔、金属网状物等构成即可。特别优选为金属箔。作为构成第2金属层32的金属,举出Cu、Ni、Al、Fe、Ti等。特别是,第2金属层32优选包含与构成负极集电体层15的材料相同的材料,更优选由与负极集电体层15实质上相同的材料构成。例如,在作为负极集电体层15使用铜箔的情况下,优选作为第2金属层32使用铜箔。这是为了通过统一构成材料来得到成本削减效果等。

[0055] 1.3.3. 在表面具有氧化覆膜33的铝层34

[0056] 在层叠型全固体电池100中,通过第1金属层31与第2金属层32之间设置在表面具有氧化覆膜33的铝层34,在电池的通常使用时能够使第1金属层31和第2金属层32适当地绝缘。氧化覆膜33是氧化铝的覆膜。在表面具有氧化覆膜33的铝层34例如能够通过利用氧化铝膜(alumite)处理在铝箔的表面形成阳极氧化覆膜而容易地得到。在该情况下,氧化覆膜33的厚度优选为0.01 μm 以上且5 μm 以下。下限更优选为0.1 μm 以上,上限更优选为1 μm 以下。另一方面,氧化覆膜33和铝层34的合计的厚度优选为1 μm 以上且100 μm 以下。下限更优选为5 μm 以上,进一步优选为10 μm 以上,上限更优选为100 μm 以下,进一步优选为50 μm 以下。在将氧化覆膜33、铝层34的厚度设为这样的范围的情况下,在电池的通常使用时,能够使第1

金属层31和第2金属层32更适当地绝缘,并且能够通过刺钉等外部应力所致的变形使第1金属层31和第2金属层32更适当地导通而使得内部短路。

[0057] 1.4.发电元件、层叠体以及先行短路层的配置

[0058] 1.4.1.发电元件彼此的电连接

[0059] 在层叠型全固体电池100中,发电元件10彼此并联地电连接。在这样并联连接的发电元件中,在一个发电元件短路的情况下,电子从其它发电元件集中流入到该一个发电元件。即,在电池短路时,焦耳热易于变大。换言之,在具备这样并联连接的发电元件10的层叠型全固体电池100中,起到更显著的效果。作为用于将发电元件10彼此电连接的部件,使用以往公知的部件即可。例如,能够使用端子等容易地连接。

[0060] 1.4.2.先行短路层和发电元件的电连接

[0061] 在层叠型全固体电池100中,先行短路层30的第1金属层31与发电元件10的正极集电体层11电连接,先行短路层30的第2金属层32与发电元件10的负极集电体层15电连接。这样,通过将先行短路层30和发电元件10电连接,如上所述,能够使得在先行短路层30短路时从发电元件10向先行短路层30发生大的寄生电流(sneak current),能够使熔丝部30适当地熔断。

[0062] 1.4.3.发电元件、层叠体以及先行短路层的位置关系

[0063] 由于刺钉易于发生电池的短路的情况是钉子从发电元件10的正极集电体层11朝向负极集电体层15(或者从负极集电体层15朝向正极集电体层11)刺入的情况。即,在层叠型全固体电池100中,优选使刺钉方向和各层的层叠方向一致。更具体而言,在层叠型全固体电池100中,发电元件10中的正极集电体层11、正极材料层12、固体电解质层13、负极材料层14和负极集电体层15的层叠方向、层叠体20中的多个发电元件10的层叠方向、先行短路层30中的第1金属层31、铝层34和第2金属层32的层叠方向以及层叠体20和先行短路层30的层叠方向(或者排列方向)优选为相同的方向。在做成这样的结构的情况下,起到更显著的效果。

[0064] 1.4.4.层叠体和先行短路层的大小的关系

[0065] 在层叠型全固体电池100中,先行短路层30覆盖层叠体20的外表面的尽可能多的部分,由此在刺钉时,易于使先行短路层30比层叠体20先短路。例如,如图2所示,在层叠型全固体电池100中,在从层叠方向观察时,优选为正极材料层12、固体电解质层13以及负极材料层14的外缘相比先行短路层30的外缘存在于内侧。

[0066] 1.5.层叠型全固体电池100的作用/效果

[0067] 图3示出通常使用时的层叠型全固体电池100的电流方向。在电池的通常使用时,先行短路层30的第1金属层31和第2金属层32通过氧化覆膜33被绝缘。因此,电流从层叠型全固体电池100的发电元件10经由正极端子流向外部。电流从外部经由负极端子流向发电元件10。此时流过的电流是通常使用范围的低电流,熔丝部30不会熔断。

[0068] 图4示出由于刺钉等外部应力而先行短路层30短路的情况下的层叠型全固体电池100的电流方向。在由于刺钉等外部应力而先行短路层30变形的情况下,氧化覆膜33破坏,第1金属层31和第2金属层32经由铝层34电连接。或者,由于钉子从第1金属层31向第2金属层32贯通,第1金属层31和第2金属层32经由钉子以及铝层34电连接。由此,在层叠型全固体电池100中形成新的电路。此时,先行短路层30的电阻变得极其小,从发电元件10朝向先行

短路层30发生大的寄生电流。即,在熔丝部30中流过极其大的电流,熔丝部30被迅速地熔断。其结果,如图4所示,来自发电元件10的电流被切断,能够抑制在层叠型全固体电池100中发生焦耳热。此外,熔丝部30中流过的电流极其大,所以即使不使熔丝部30的剖面像以往那样小,也能够使熔丝部30容易熔断。即,在电池的通常使用时,能够减小熔丝部30的电阻,能够确保高的输出。

[0069] 此外,根据本发明人的见解,在先行短路层30中,不是由预定的铝层34而是由陶瓷层或树脂膜层构成了中间层的情况下,即使由于刺钉而使先行短路层30短路,电阻也不会稳定地变小,在熔丝部30中流过的电流变得不稳定,无法使熔丝部30适当地熔断。相对于此,在由在表面具有氧化覆膜33的铝层34构成了先行短路层30的中间层的情况下,如果由于刺钉而使先行短路层30短路,则先行短路层30的电阻快速并且稳定地变小,能够在熔丝部30中稳定地流过大的电流,能够使熔丝部30迅速地熔断。

[0070] 如以上所述,根据层叠型全固体电池100,能够抑制电池的输出降低,并且在由于刺钉等外部应力而使层叠型全固体电池短路的情况下,也能够抑制焦耳热。

[0071] 2. 层叠型全固体电池100的变形例

[0072] 在上述说明中,说明了两个发电元件10共用一个负极集电体层15的方式,但本发明不限于该方式。发电元件10是作为单电池发挥功能的元件即可,层叠正极集电体层11、正极材料层12、固体电解质层13、负极材料层14以及负极集电体层15即可。

[0073] 在上述说明中,说明了各层的层叠方向全部一致的方式,但本发明不限于该方式。能够通过熔丝部和先行短路层的组合,在先行短路层的短路时使熔丝部容易地熔断。只要具备该机构,发电元件中的正极集电体层等的层叠方向、层叠体中的多个发电元件的层叠方向、先行短路层中的第1金属层等的层叠方向以及层叠体和先行短路层的层叠方向中的某1个以上的层叠方向也可以是不同的方向。

[0074] 在上述说明中,说明了在层叠体20中的各层的层叠方向的两端的位置设置了先行短路层30的方式,但“层叠体的外侧”不限于该位置。还能够如“在层叠型全固体电池100中,以与电池壳体(未图示)的最脆弱的部分对置的方式,设置先行短路层30”这样,适当地变更先行短路层30的位置。

[0075] 在上述说明中,说明为在表面具有氧化覆膜33的铝层34构成先行短路层30的中间层。但是,即使使用具有氧化覆膜的金属层(铝层以外的金属层,例如钛层)来代替这样的预定的铝层34的情况下,也有可能取得本发明的效果。然而,为了提高电池的输出密度,需要在极其薄的金属箔的表面均匀地形成氧化覆膜,但作为得到这样的极薄膜的手法,对铝箔的表面进行氧化铝膜处理的方式是简便的。因此,在层叠型全固体电池100中,作为先行短路层30的中间层,使用在表面具有氧化覆膜33的铝层34。

[0076] 在上述说明中,说明了“层叠了多个发电元件的层叠体”,但认为即使在层叠体中未层叠多个发电元件的方式(仅由单电池构成的方式)中,也能取得某种程度的效果。然而,相比于一个发电元件,在层叠了多个发电元件的层叠体中,上述焦耳热更易于变大。即,在“层叠了多个发电元件的层叠体”中,取得更显著的效果。在该点上,存在做成“层叠了多个发电元件的层叠体”的优势性。

[0077] 在上述说明中,说明了“层叠型全固体电池”,但认为在“液系电池”中,通过先行短路层和熔丝部的组合也能取得某种程度的效果。然而,对于液系电池,通常,电池壳体内充

满电解液,在先行短路层与发电元件之间存在电解液。因此,存在如下情况:无法使刺钉等外部应力集中到先行短路层,无法使先行短路层比层叠体先短路。另一方面,如果是全固体电池,则在先行短路层与发电元件之间不存在电解液,能够使先行短路层和发电元件坚固地紧贴,所以由于刺钉等外部应力而使先行短路层优先地短路是容易的。在该点上,具有做成“层叠型全固体电池”的优势性。

[0078] 3. 层叠型全固体电池的制造方法

[0079] 构成上述层叠型全固体电池100的各层能够通过应用公知的方法来制作。例如,通过在正极集电体层10的表面按照湿式涂覆正极材料并使其干燥而形成正极材料层11,通过在负极集电体15的表面按照湿式涂覆负极材料并使其干燥而形成负极材料层14,通过在正极材料层12与负极材料层14之间转印包含固体电解质等的固体电解质层13并冲压成型而一体化,由此能够制作发电元件10。此时的冲压压力没有特别限定,但优选为例如 $2\text{ton}/\text{cm}^2$ 以上。在此,通过对正极集电体层11以及负极集电体15中的至少一方进行形状加工等,能够设置熔丝部16。通过层叠多个这样制作出的发电元件10,能够容易地制作层叠体20。另一方面,通过在第1金属层31与第2金属层32之间配置进行了氧化铝膜处理的铝箔(在表面具有氧化覆膜33的铝层34),能够容易地制作先行短路层30。在此,为了保持先行短路层30的形状,也可以使用粘接剂、树脂等。通过在这样制作出的层叠体20的外侧配置先行短路层30,并且对层叠体20的集电体11、15连接端子等,并真空封入到层压膜、不锈钢罐等电池壳体内,由此能够制作层叠型全固体电池100。此外,这些制作步骤只不过是一个例子,通过这以外的步骤也能够制作层叠型全固体电池100。例如,还能够不通过湿式法而通过干式法来形成正极材料层等。

[0080] 4. 与先行技术有关的补充事项

[0081] 此外,在上述专利文献2、3中,公开了在层叠型电池中使用先行短路层的方式。然而,专利文献2、3公开的先行短路层是以通过优先地短路来使电池的电压降低为目的而设置的。因此,如果如上述熔丝部那样切断电流,则无法达到专利文献2、3的目的。因此,无法组合专利文献2、3公开的技术和专利文献1公开的熔丝部。另外,在如专利文献2、3那样使用先行短路层在短路时使电池电压降低的技术中,认为电池越大,需要越多的用于使电池电压降低的时间。另一方面,在如本申请那样设置了熔丝部的情况下,即使电池变大,也能够以高的响应性切断电流,在短时间内取得充分的效果。从专利文献1~3无法想到这样的效果。

[0082] 【实施例】

[0083] 1. 层叠型全固体电池的制作

[0084] 1.1. 硫化物固体电解质的制作

[0085] 依照日本特开2012-48973号公报公开的手法,合成了包含 Li_2S 和 P_2S_5 的硫化物固体电解质前驱体。对其进行微硫化、结晶化,得到硫化物固体电解质($20\text{LiBr}-10\text{LiI}-70\text{Li}_3\text{PS}_4$)。

[0086] 1.2. 正极合成材料浆料的制作

[0087] 称量52g的作为正极活性物质的平均粒径(D50)为 $5\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (日亚化学工业社制),1g的作为导电助剂的气相法碳纤维VGCF(昭和电工社制)、17g的上述硫化物固体电解质,0.6g的作为粘合剂的PVDF(KUREHA公司制)、以及15g的丁酸丁酯(东京化成

工业社制),并充分混合而作为正极合成材料浆料。此外,在正极活性物质的表面,依照在日本特开2010-73539号中记载的手法,涂覆 LiNbO_3 。

[0088] 1.3. 负极合成材料浆料的制作

[0089] 称量36g的作为负极活性物质的石墨(三菱化学社制)、25g的上述硫化物固体电解质,1.3g的作为粘合剂的PVDF(KUREHA公司制)、以及18g的丁酸丁酯(东京化成工业社制),并充分混合而作为负极合成材料浆料。

[0090] 1.4. 发电元件的制作

[0091] 作为正极集电体使用了铝箔,作为负极集电体使用了铜箔。在铝箔上涂覆上述正极合成材料浆料并使其干燥之后裁断,得到正极(正极集电体层/正极材料层)。对所得到的正极熔敷后述端子,并且对涂覆了正极材料层的部分与端子熔敷部之间进行形状加工,并按照任意的宽度和长度冲裁,由此设置了熔丝部。另一方面,在铜箔上涂覆上述负极合成材料浆料并使其干燥之后裁断,得到负极(负极集电体层/负极材料层)。在所得到的正极、负极之间转印包含上述硫化物固体电解质和PVDF的固体电解质层并冲压,由此制作出发电元件。

[0092] 1.5. 层叠体的制作

[0093] 将如上所述得到的发电元件层叠20个而得到层叠体。

[0094] 1.6. 先行短路层的制作

[0095] 将铝箔按照与上述正极集电体层相同的形状冲裁,制作出第1金属层。另外,将铜箔按照与上述负极集电体层相同的形状冲裁,制作出第2金属层。在这些第1金属层以及第2金属层的表面滴下几滴将PVDF稀释为5%而得到的丁酸丁酯,接合下述表1所示的中间层之后,在100℃下干燥30分钟,由此制作出先行短路层。

[0096] 【表1】

[0097]

	中间层的种类	中间层的厚度(μm)
实施例1	氧化铝膜处理铝箔	20
实施例2	氧化铝膜处理铝箔	30
实施例3	氧化铝膜处理铝箔	50
比较例1	陶瓷(氧化铝)	20
比较例2	陶瓷(硫磺系)	20
比较例3	陶瓷(硫磺系)	30
比较例4	聚丙烯膜	20
比较例5	聚丙烯膜	30
比较例6	硅橡胶	50
比较例7	硅橡胶	100
比较例8	玻璃纤维布	20
比较例9	聚酰亚胺膜	25

[0098] 1.7. 层叠型全固体电池的制作

[0099] 在制作出的层叠体的最上段和最下段层叠先行短路层,对层叠体的集电体以及先行短路层的金属层分别超声波熔敷端子,并真空封入到层压膜内,由此得到2Ah级的层叠型

全固体电池。

[0100] 2.层叠型全固体电池的评价

[0101] 2.1.先行短路层的短路电阻的测定

[0102] 在对先行短路层的第1金属层以及第2金属层连接了直流电流计之后,测定了朝向先行短路层的层叠方向进行了刺钉的情况下的短路电阻。此外,短路电阻为在刚刚刺钉之后直至0~0.5秒的电阻值的平均值。在下述表2中示出结果。此外,在表2中,比较例10不设置先行短路层而测定了电池单层的短路电阻。

[0103] 【表2】

[0104]

	中间层的种类	中间层的厚度(μm)	短路电阻(mΩ)
实施例1	氧化铝膜处理铝箔	20	12.1
实施例2	氧化铝膜处理铝箔	30	10.3
实施例3	氧化铝膜处理铝箔	50	9.9
比较例1	陶瓷(氧化铝)	20	129.0
比较例2	陶瓷(硫磺系)	20	202.0
比较例3	陶瓷(硫磺系)	30	558.1
比较例4	聚丙烯膜	20	101.0
比较例5	聚丙烯膜	30	501.0
比较例6	硅橡胶	50	207.0
比较例7	硅橡胶	100	413.0
比较例8	玻璃纤维布	20	66.5
比较例9	聚酰亚胺膜	25	135.0
比较例10	无先行短路层	—	632

[0105] 图6示出实施例1、实施例2、比较例2以及比较例6的关于先行短路层的电阻变化的测定结果。

[0106] 如根据表2以及图6所示的结果明显可知,在先行短路层中作为中间层使用进行了氧化铝膜处理的铝箔(在表面具有氧化覆膜的铝层)的情况下,在刚刚发生了刺钉所致的短路之后先行短路层的电阻迅速并且稳定地变小。认为通过刺钉而氧化覆膜破坏,第1金属层以及第2金属层和钉子直接接触,或者,作为导电物质的铝介于第1金属层以及第2金属层与钉子之间,第1金属层以及第2金属层导通,从而电阻急剧降低。

[0107] 另一方面,如根据表2以及图6所示的结果明显可知,在先行短路层中作为中间层使用了陶瓷层或树脂层的情况下,在刺钉所致的短路之后,先行短路层的电阻也不稳定。认为在刺钉之后,也由于陶瓷、树脂这样的绝缘物质介于第1金属层以及第2金属层与钉子之间,阻碍第1金属层和第2金属层的导通。

[0108] 2.2.层叠型全固体电池的刺钉试验

[0109] 实际针对具备先行短路层和熔丝部的层叠型全固体电池,实施了刺钉试验。使用刺钉速度25mm/sec、钉径Φ8mm、前端角60°、SK材料,在25℃的大气环境下,实施了刺钉试验,在测定了刺钉之后的电池的最大发热温度和刺钉前的温度之差(ΔT)之后,将单元解体,通过目视确认了熔丝部有无切断。另外,在层叠型全固体电池的刺钉试验之前,实施层

叠型全固体电池的恒定电力测定,将电池输出外插,换算为恒定面积而测定了电池输出。此外,下述表3所示的应用实施例1、应用比较例2~4中,为了测定电压分布而针对发电元件的一个未设置熔丝部。即,在层叠型全固体电池中,将熔丝部设为全部为19个。在下述表3中示出评价结果。

[0110] 【表3】

[0111]

	层叠型全固体电池的结构			评价结果		
	先行短路层的中间层的种类	有无熔丝部	熔丝部宽度(mm)	电池输出(mW/cm ²)	熔丝部有无切断	发热温度ΔT(k)
应用实施例 1	氧化铝膜处理铝箔(20 μm 厚)	有	5	51	19/19	160
应用比较例 1	无先行短路层	无	无	52	-	500
应用比较例 2	无先行短路层	有	5	51	0/19	476
应用比较例 3	聚丙烯膜(20 μm 厚)	有	5	50	0/19	556
应用比较例 4	聚丙烯膜(20 μm 厚)	有	1	43	17/19	233

[0112] 图7示出刺钉试验前后的应用实施例1以及应用比较例1的层叠型全固体电池的电压分布。

[0113] 如从表3以及图7所示的结果明显可知,在先行短路层中作为中间层使用了进行了氧化铝膜处理的铝箔(在表面具有氧化覆膜的铝层)的情况下,在刚刚由于刺钉而短路之后先行短路层的电阻迅速并且稳定地变小,从而能够在熔丝部中流过大电流,使熔丝部迅速地熔断。作为结果,在刺钉之后电池电压不会急剧地降低,并且,能够抑制焦耳热。

[0114] 另一方面,如从表3以及图7所示的结果明显可知,在先行短路层以及熔丝部都不具备的层叠型全固体电池中,在刺钉之后,一个发电元件短路,电流从其它发电元件流入到短路的一个发电元件,从而产生大的焦耳热(应用比较例1)。另外,在虽然具备熔丝部但未设置先行短路层的情况、或在先行短路层中作为中间层使用了绝缘层(聚丙烯膜)的情况下,在刺钉之后,先行短路层的电阻也不会稳定地变小,无法使熔丝部熔断(应用比较例2、3)。为了使熔丝部熔断而需要减小熔丝部的剖面积,作为结果,电池的输出降低(应用比较例4)。

[0115] 根据以上的结果可知,通过具备至少以下的结构(1)~(6),能够做成“能够抑制电池的输出降低,并且在由于刺钉等外部应力而使层叠型全固体电池短路的情况下也能够抑制焦耳热的层叠型全固体电池”。

[0116] (1) 在构成发电元件的正极集电体层以及负极集电体层中的至少一方中设置由于过电流而熔断的熔丝部。

[0117] (2) 在将发电元件层叠多个而成的层叠体的外侧,设置先行短路层。

[0118] (3) 该先行短路层具有第1金属层、第2金属层、以及在第1金属层与第2金属层之间设置并且在表面具有氧化覆膜的铝层。

[0119] (4) 发电元件彼此并联地电连接。

- [0120] (5) 第1金属层和正极集电体层电连接。
- [0121] (6) 第2金属层和负极集电体层电连接。
- [0122] **【产业上的可利用性】**
- [0123] 本发明的层叠型全固体电池优选用作例如车载用的大型电源。

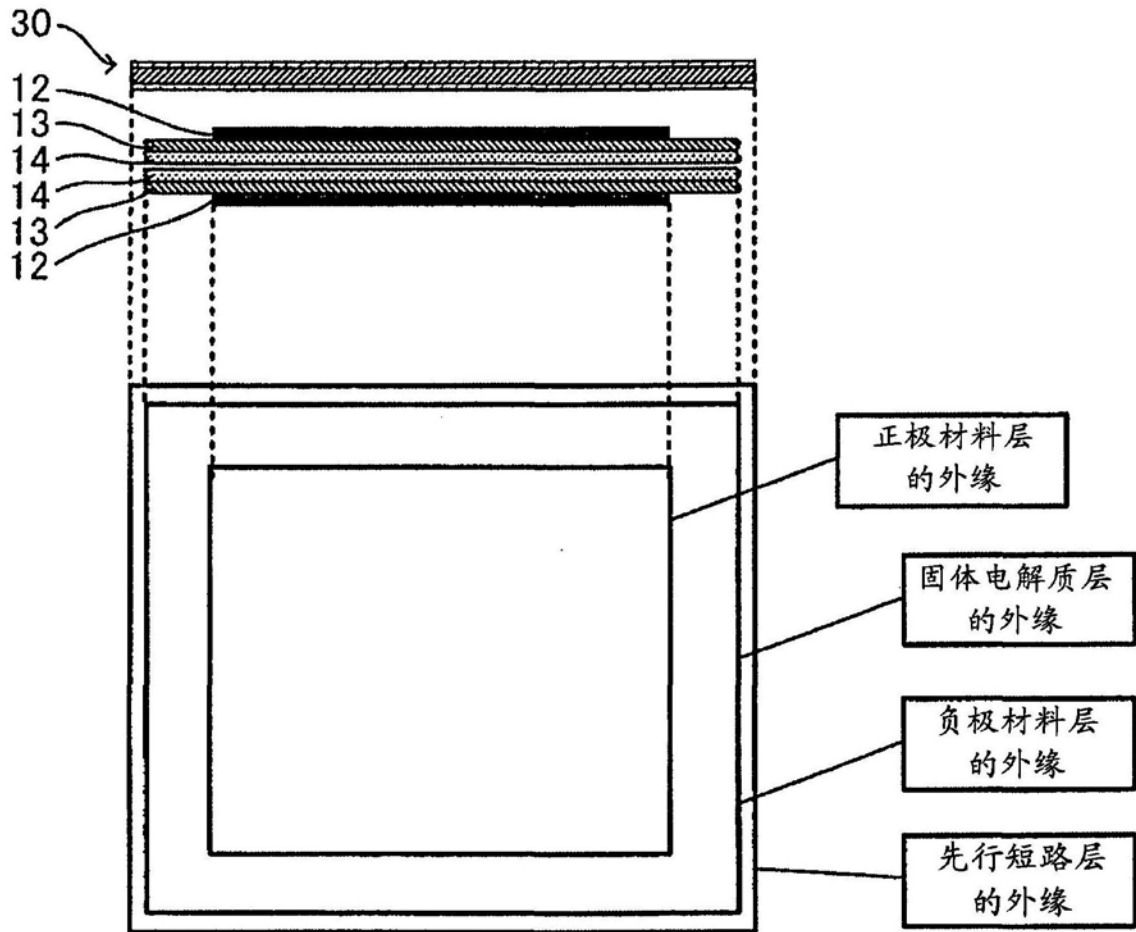


图2

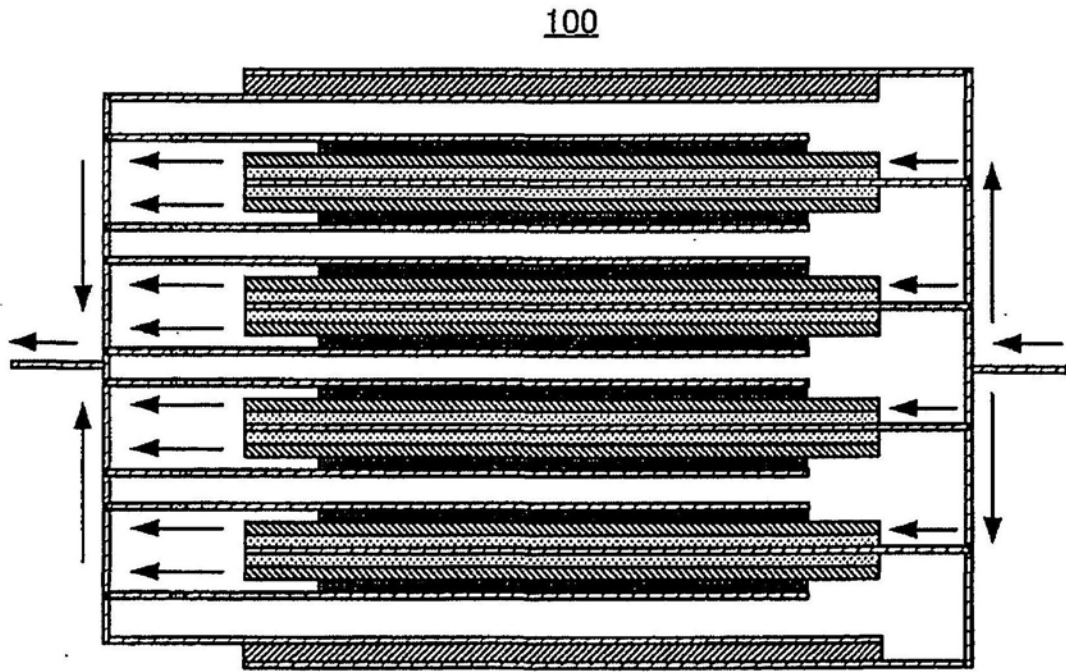


图3

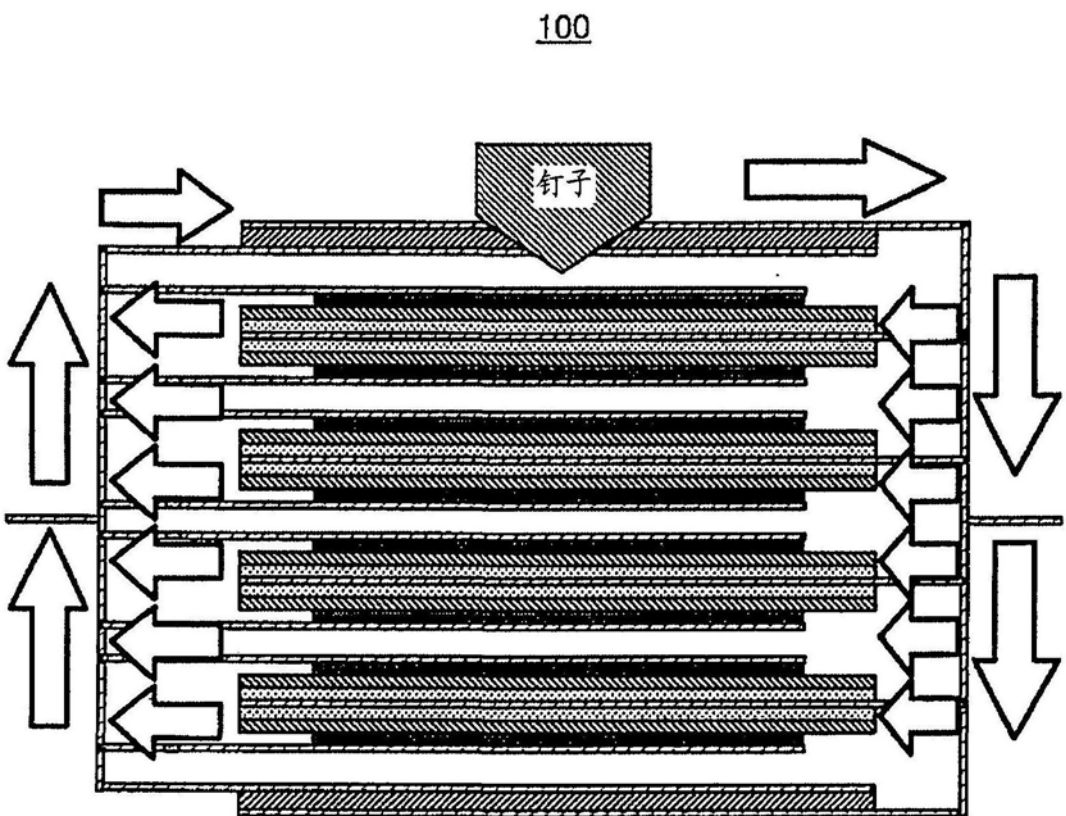


图4

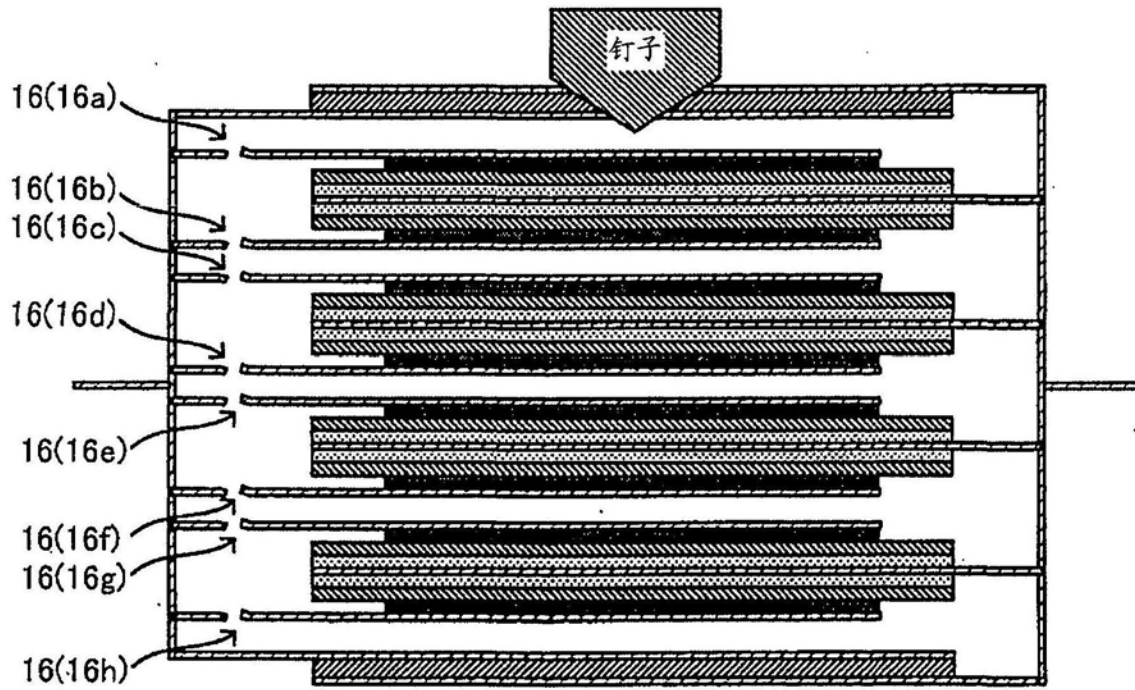


图5

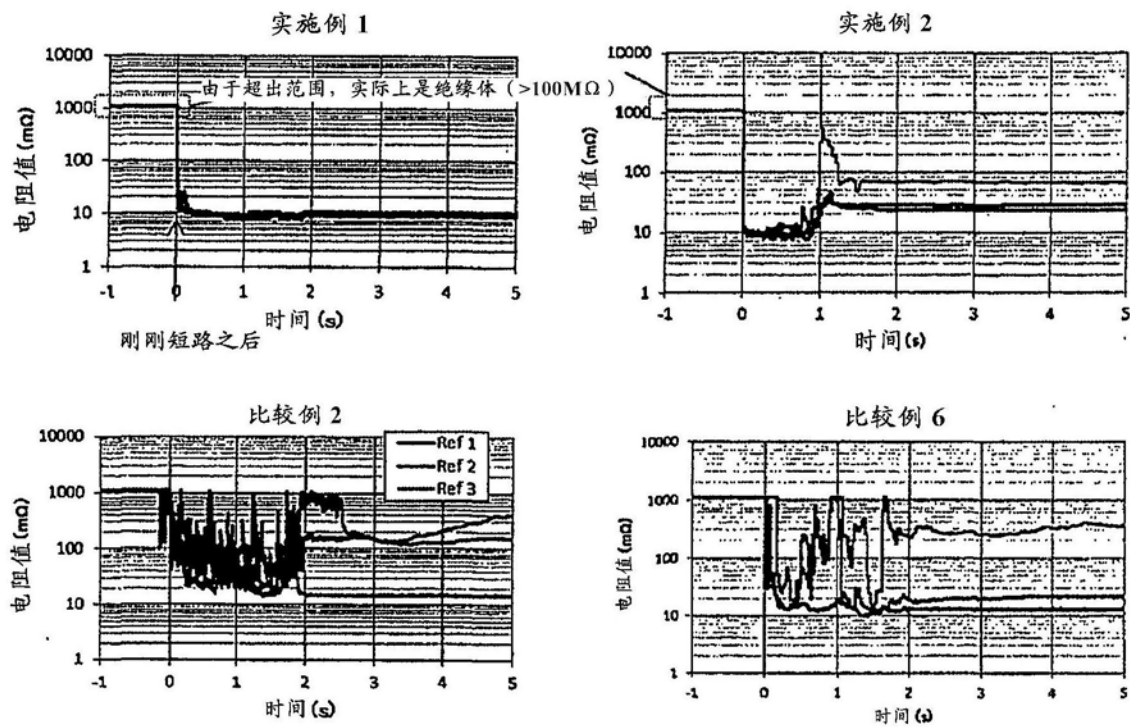


图6

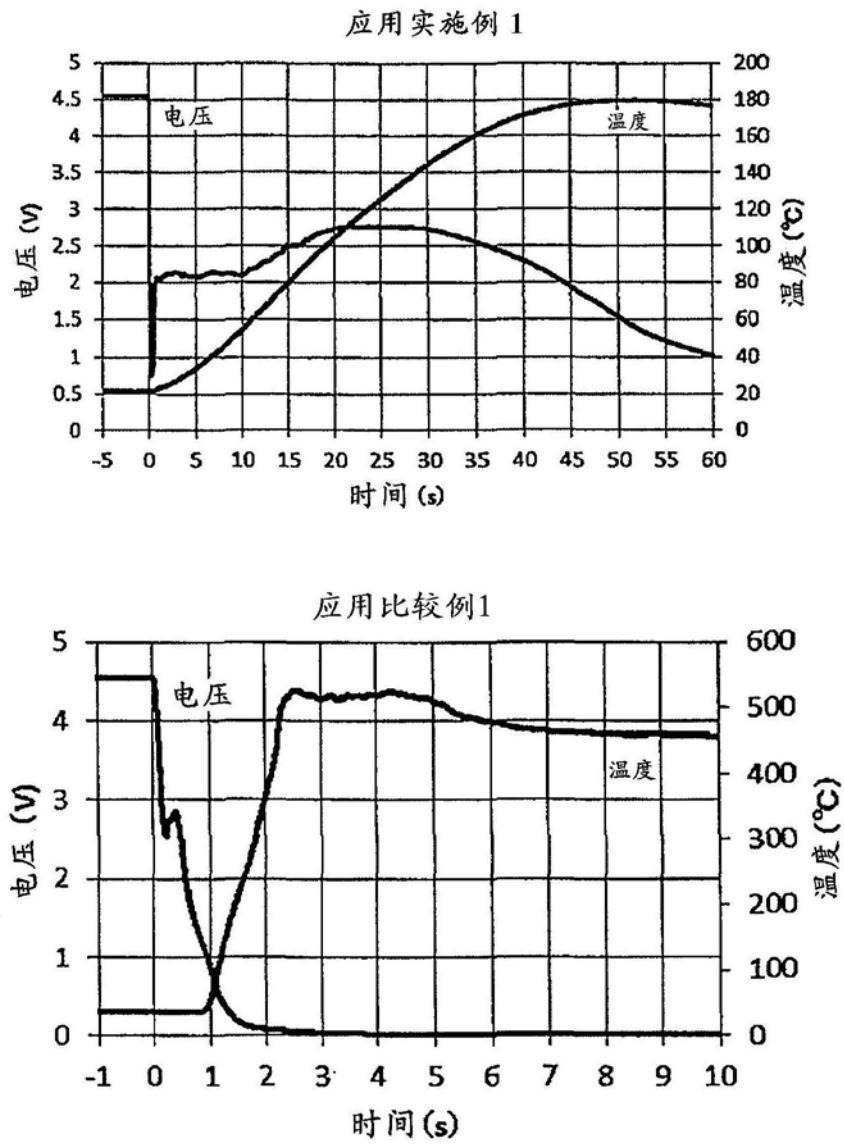


图7