

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-192564

(P2019-192564A)

(43) 公開日 令和1年10月31日(2019. 10. 31)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5 H O 2 1
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	5 H O 5 0
HO 1 M 2/18 (2006.01)	HO 1 M 2/18 Z	
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-86171 (P2018-86171)
 (22) 出願日 平成30年4月27日 (2018. 4. 27)

(71) 出願人 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 100117606
 弁理士 安部 誠
 (74) 代理人 100136423
 弁理士 大井 道子
 (74) 代理人 100121186
 弁理士 山根 広昭
 (72) 発明者 瀬上 正晴
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 Fターム(参考) 5H021 AA06 CC05 EE02 HH02 HH03
 HH10

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体電池

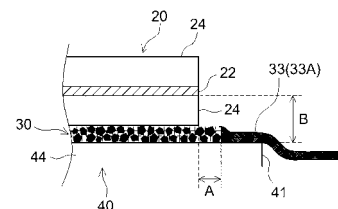
(57) 【要約】

【課題】 固体電解質粒子を多孔質基材に保持させたセパレータ層であって、負極の出代部分と正極端部との接触を確実に防止し得る構成のセパレータ層を備えた全固体電池を提供する。

【解決手段】 ここで開示される全固体電池のセパレータ層(30)は、正極(20)と負極(40)の対向部の端部よりも外方に張り出した出代部(33)を有しており、該出代部の少なくとも一部は、正極と負極の接触を阻止する程度に緻密な緻密構造部(33A)により形成されている。

ここで正極と負極の対向部の端部から上記緻密構造部に至るまでの最短距離をAとし、正極と負極の対向部の端部における負極活物質層(44)の表面から該対向部の端部における正極集電体(22)に至るまでの最短距離をBとしたとき、 $A < B$ を具備する位置に上記緻密構造部が形成されている。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質粒子と固体電解質粒子とを含む正極活物質層が正極集電体上に形成された正極と、

負極活物質粒子と固体電解質粒子とを含む負極活物質層が負極集電体上に形成された負極と、

多孔質構造の基材と該基材に保持された固体電解質粒子とを含むセパレータ層とを有する積層構造の積層電極体を備える全固体電池であって、

前記積層電極体の端部の少なくとも一部において、前記負極および前記セパレータ層は、前記正極と負極の対向部の端部よりも外方に張り出した出代部をそれぞれ有しており、

前記セパレータ層の出代部の少なくとも一部は、前記正極と負極の接触を阻止する程度に緻密な緻密構造部により形成されており、

ここで、前記正極と負極の対向部の端部から前記緻密構造部に至るまでの最短距離を A とし、前記正極と負極の対向部の端部における前記負極活物質層の表面から該対向部の端部における前記正極集電体に至るまでの最短距離を B としたとき、 $A < B$ を具備する位置に前記緻密構造部が形成されている、全固体電池。

【請求項 2】

前記多孔質基材および前記緻密構造部は、熱可塑性樹脂によって構成されている、請求項 1 に記載の全固体電池。

【請求項 3】

前記多孔質基材の空孔率が少なくとも 80 % である、請求項 1 または 2 に記載の全固体電池。

【請求項 4】

前記積層電極体は、矩形状の正負極およびセパレータ層が積層されて形成されており、前記緻密構造部は、前記矩形状セパレータ層の各辺縁の端部の出代部において形成されている、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体電解質を備えた全固体電池に関する。詳しくは、全固体電池のセパレータ層の構成に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池等の比較的高い出力と高い容量が実現できる二次電池は、電気を駆動源とする車両搭載用電源、あるいはパソコンおよび携帯端末等の電気製品等に搭載される電源として重要である。特に、軽量で高エネルギー密度が得られるリチウムイオン二次電池は、電気自動車（EV）、プラグインハイブリッド自動車（PHV）、ハイブリッド自動車（HV）等の車両の駆動用高出力電源として好ましく、今後ますます需要が拡大することが予想される。

【0003】

かかる高出力の二次電池の一形態として、液状の電解質（電解液）に代えて粉末状の固体電解質を使用する形態の電池、いわゆる全固体電池とも呼称される形態の二次電池が挙げられる。

全固体電池は、液状の電解質を使用しないため、非水電解液等の有機溶媒を取り扱う場合の煩雑な処理を行うことなく、正負極ならびにセパレータ層（固体電解質層ともいう）からなる積層構造の積層電極体を容易に構築することができる。また、電解液を使用しないことから電極体の構造がシンプルとなり、電池の単位体積あたりの電池容量の向上にも寄与し得る。このため、さらなる高容量が求められる車両の駆動用高出力電源として期待されている。

10

20

30

40

50

【0004】

ところで、全固体電池の一形態として、セパレータ層（固体電解質層）に、固体電解質粒子とともに、ポリオレフィン等のポリマーからなる多孔質構造の基材を備えるものが挙げられる。例えば、特許文献1には、平均粒径が $5 \sim 100 \mu\text{m}$ の結晶性氧化物系無機固体電解質粒子がポリオレフィン系樹脂等からなる多孔質基材上に一層に保持されてなるセパレータが記載されている。このような多孔質基材を備えるセパレータは、セパレータ層の薄層化によるイオン導電性の向上に寄与するとともに、セパレータ層の柔軟性が向上して電池の加工性が高まる、等の利点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献1】特開2017-183111号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上記特許文献1に記載されるような、固体電解質粒子を多孔質基材に保持させたセパレータを備える積層電極体では、次のような問題点が存在していた。

即ち、この種の積層電極体では、安定的な充放電を保証するため、正極よりも負極のサイズを大きくすることが一般的である。したがって、負極は、正負極対向部分（正負極積層部分）よりも外方に張り出した出代部分を有している。

20

そして、セパレータ層は、短絡の防止をより確実に行うため、負極と同等またはそれよりもさらに大きいサイズに形成される。したがって、セパレータ層においても、正負極の対向部分よりも外方に張り出した出代部分を有している。ここで、かかる出代部分は、該積層電極体の正負極対向部分から張り出しているため、積層方向にかけられた圧力があまり強くかからない部分である。このことから、該出代部分では、何らかの衝撃が加わった際などに固体電解質粒子が多孔質基材から脱落し易い傾向にある。該出代部分における固体電解質粒子の脱落、特に負極出代部分に対向する部分からの固体電解質粒子の脱落は、積層電極体の端部において動きやすい負極出代部分が正極端部と接触して短絡する一要因となり得るため、好ましくない。

【0007】

30

本発明は、かかる固体電解質粒子を多孔質基材に保持させたセパレータ層を備える全固体電池に関する上記問題を解決するべく創出されたものであり、その目的とするところは、固体電解質粒子を多孔質基材に保持させたセパレータ層であって、負極の出代部分と正極端部との接触を確実に防止し得る構成のセパレータ層を備えた全固体電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を実現するべく、ここで開示される全固体電池は、正極活物質粒子と固体電解質粒子とを含む正極活物質層が正極集電体上に形成された正極と、負極活物質粒子と固体電解質粒子とを含む負極活物質層が負極集電体上に形成された負極と、多孔質構造の基材（以下、単に「多孔質基材」ともいう。）と該基材に保持された固体電解質粒子とを含むセパレータ層とを有する積層構造の積層電極体を備える全固体電池である。

40

ここで開示される全固体電池では、上記積層電極体の端部の少なくとも一部において、上記負極および上記セパレータ層は、上記正極と負極の対向部の端部よりも外方に張り出した出代部をそれぞれ有している。

そして、上記セパレータ層の出代部の少なくとも一部は、上記正極と負極の接触を阻止する程度に緻密な緻密構造部により形成されていることを特徴とする。

さらに、上記正極と負極の対向部の端部から上記緻密構造部に至るまでの最短距離をAとし、上記正極と負極の対向部の端部における上記負極活物質層の表面から該対向部の端部における上記正極集電体に至るまでの最短距離をBとしたとき、 $A < B$ を具備する位置

50

に上記緻密構造部が形成されている。

【0009】

本発明者は、上記セパレータ層の出代部分における固体電解質粒子の脱落に伴う不具合が生じるのを未然に防止するべく、少なくとも負極出代部における正極端部と接触可能な部分に対向するセパレータ層の出代部分を上記緻密構造部で形成することを創案し、本発明を完成するに至った。

即ち、ここで開示される全固体電池では、上記のとおり、セパレータ層の出代部において $A < B$ を満たすようにして緻密構造部を有している。これにより、何らかの外力が加わった際に、負極の出代部が、対向する正極の端部に近接する位置まで動いた場合であっても、固体電解質粒子の脱落に伴う不具合が生じる状況がそもそも発生しない構成となっており、負極出代部における正極端部（より具体的には端部に露出する正極集電体）との接触を確実に防止することができる。

【0010】

ここで開示される全固体電池の好適な一態様では、上記多孔質基材および上記緻密構造部は、いずれも熱可塑性樹脂によって構成されていることを特徴とする。

熱可塑性樹脂は、多孔質基材を形成するポリマー材料として好適であり、さらに、加熱することによって、多孔質構造の一部を容易に熱溶着体として緻密構造に変化させることができる。また、セパレータ基材として好適な絶縁性を実現することもできる。

少なくとも80%の空孔率（例えばアルキメデス法に基づく測定値）を有する多孔質基材が好適である。かかる高い空孔率の多孔質基材によると、より高率に固体電解質粒子を保持することができ、セパレータ層における高いイオン導電性を実現することができる。

【0011】

また、ここで開示される全固体電池の好適な一形状は、上記積層電極体が矩形状の正負極およびセパレータ層が積層されて形成されたことを特徴とする。そして、上記緻密構造部が上記矩形状セパレータ層の各辺縁の端部の出代部において形成されていることを特徴とする。

かかる構成の全固体電池では、矩形状の正負極およびセパレータ層が積層されて構成された積層電極体において、いずれの辺縁端部においても上述した短絡防止を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】積層電極体を備える全固体電池の構成を模式的に説明する図である。

【図2】多孔質基材をセパレータ層に備える積層電極体の端部を模式的に説明する図であって、該基材の端部が熱溶着される前の状態を模式的に示す図である。

【図3】多孔質基材をセパレータ層に備える積層電極体の端部を模式的に説明する図であって、該基材の端部を熱溶着して緻密構造部を形成した後の状態を模式的に示す図である。

【図4】負極の出代部と正極との接触をセパレータ層の緻密構造部によって阻止した状態を模式的に説明する図である。

【図5】 $A < B$ を具備する位置に緻密構造部が形成される構成を模式的に説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、図面を適宜参照しながら、ここで開示される全固体電池の好適な実施形態について説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本明細書中の数値範囲 $A \sim B$ （ A 、 B は任意の数）は、 A 以上 B 以下を示すものとする。

本明細書において「（正負極）活物質」とは、正極側または負極側において電荷担体（例えばリチウムイオン二次電池においてはリチウムイオン）の吸蔵および放出に関与する

物質をいう。

なお、以下の説明では、ここで開示される技術の適用対象として全固体リチウムイオン二次電池を例にしているが、これに限られない。ここで開示される全固体電池の種類としては、他の金属イオンを電荷担体とするもの、例えば、ナトリウムイオン二次電池、マグネシウムイオン二次電池、等を構成する全固体電池であってもよい。

【0014】

図1に、典型的な積層構造である積層電極体10を備えた全固体電池（ここでは全固体リチウムイオン二次電池）1を模式的に示している。即ち、本実施形態に係る全固体リチウムイオン二次電池1は、大まかにいって、シート状の正極20および負極40が、正負極間にセパレータ層（固体電解質層）30を介在させつつ、所定の数だけ積層されて構成された積層電極体10が、図示しない所定の筐体（電池ケース）に収容されて構成される電池である。

筐体としては、高い物理的強度、放熱性等の観点から、金属製（例えばアルミニウム製）のものを好ましく使用することができる。或いは、積載性や電池モジュール全体の重量が軽量になることから、ラミネートフィルムで構成されていてもよい。この場合の好適例として、2つの合成樹脂層の間にアルミニウム等の金属層を配置した三層構造を有するラミネートフィルムが挙げられる。

【0015】

図示されるように、正極20は、アルミニウム箔等からなる正極集電体22と、その両面に形成された所定の正極活物質および固体電解質を含む正極活物質層24とを備えている。また、負極40は、銅箔等からなる負極集電体42と、その両面に形成された所定の負極活物質および固体電解質を含む負極活物質層44とを備えている。

セパレータ層30は、正負極活物質層24、44に含まれる固体電解質と同種の固体電解質粒子と、後述する多孔質基材とを含む層であり、イオン導電性を確保しつつ正負極間を絶縁するセパレータとして機能する層である。次に、積層電極体10を構成する各層について詳細に説明する。

【0016】

本実施形態に係る全固体リチウムイオン二次電池1に備えられる正極20は、この種の電池で使用されているものを特に制限なく用いることができる。

正極集電体22は、この種の電池の正極集電体として用いられるものを特に制限なく使用することができる。典型的には、良好な導電性を有する金属製の正極集電体が好ましく、例えば、アルミニウム、ニッケル、チタン、ステンレス鋼等の金属材から構成される。特にアルミニウム（例えばアルミニウム箔）が好ましい。正極集電体22の厚みは特に限定されないが、電池の容量密度と集電体の強度との兼ね合いから、 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 程度が適当であり、 $8\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 程度がより好ましい。

【0017】

正極活物質層24は、正極活物質ならびに固体電解質を含有する層であり、さらに必要に応じて、導電材やバインダ（結着材）を含有してもよい。

使用され得る固体電解質としては、種々の酸化物系固体電解質または硫化物系固体電解質が挙げられる。酸化物系固体電解質としては、NASICON構造、ガーネット型構造あるいはペロブスカイト型構造を有する種々の酸化物が好適例として挙げられる。

例えば、一般式： Li_xAO_y （ここでAは、B、C、Al、Si、P、S、Ti、Zr、Nb、Mo、Ta、またはWであり、x及びyは正の実数である。）で表されるものを挙げることができる。具体例として、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 LiAlO_2 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_2SO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiNbO_3 、 Li_2MoO_4 、 Li_2WO_4 、等が挙げられる。あるいは、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ZnO}$ 系、等のガラス若しくはガラスセラミックスも好適例として挙げられる。

【0018】

特に、高いイオン導電性を有するという観点から、硫化物系固体電解質の使用が好ましい。例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系、等のガラス若しくはガラスセラミックスが挙げられる。

また、より高いイオン導電性を実現するという観点から、 Li_2S とハロゲン化リチウム（例えば LiCl 、 LiBr 、 LiI ）とから構成される Li_2S ベースの固溶体の利用が好ましい。好適例として、 $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiBr}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、等が挙げられる。

使用される固体電解質粒子のレーザ回折・散乱法に基づく平均粒子径（ D_{50} ）としては、例えば $0.5\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度が適当であり、 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度が特に好ましい。

10

【0019】

正極活物質層24に含まれる正極活物質としては、この種の電池で従来から用いられている種々の化合物を使用することができる。好適例として、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ （ここで $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$ ）等に代表される層状構造の複合酸化物が挙げられる。あるいは、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （ここでMは存在しないか若しくはAl、Mg、Co、Fe、Ni、Znから選ばれる一種以上の金属元素、 $0 \leq x < 1$ 、 $0 \leq y < 2$ ）で表されるようなスピネル構造の複合酸化物、 LiFePO_4 等のオリビン構造の複合化合物、等が挙げられる。

20

正極活物質のレーザ回折・散乱法に基づく平均粒子径（ D_{50} ）は、例えば $0.5\text{ }\mu\text{m}\sim 20\text{ }\mu\text{m}$ 程度が適当であり、 $1\text{ }\mu\text{m}\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 程度が特に好ましい。

【0020】

特に好ましい正極活物質として、該活物質粒子の表面の少なくとも一部が固体電解質からなる被膜によって被覆されている形態のものが挙げられる。特に、酸化物系固体電解質によって被覆された正極活物質の利用が好ましい。固体電解質によって被覆された正極活物質粒子を採用することにより、正極活物質層24内における正極活物質と固体電解質とをより良好に密着させることができる。

正極活物質粒子を被覆する固体電解質膜の厚さは、特に限定しないが、導電性を大きく阻害しない程度の厚さが好ましい。例えば、平均膜厚が $0.1\text{ nm}\sim 100\text{ nm}$ であることが好ましい。また、正極活物質粒子の表面積に占める固体電解質膜の被覆率が、30%以上、さらには40%以上であることが好ましい。

30

正極活物質層24における正極活物質と固体電解質との配合比は特に限定されない。典型的には、正極活物質（P）と固体電解質（S）との質量比（P：S）が、50：50～95：5程度であり得る。

正極活物質層24の厚みは、特に限定されない。典型的には、 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であり得る。

【0021】

なお、正極活物質層24には、正極活物質および固体電解質の他に、従来のこの種の電池の正極活物質層と同様に種々の任意成分を含ませることができる。例えば、導電材やバインダ等を含み得る。導電材としては、アセチレンブラック等のカーボンブラックやその他（グラファイト、カーボンナノチューブ等）の炭素材料を好適に使用し得る。バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系バインダや、スチレンブタジエンゴム（SBR）等のゴム系バインダを好適に使用することができる。

40

【0022】

本実施形態に係る全固体リチウムイオン二次電池1に備えられる負極40は、この種の電池で使用されているものを特に制限なく用いることができる。

負極集電体42は、この種の電池の負極集電体として用いられるものを特に制限なく使用することができる。典型的には、良好な導電性を有する金属製の負極集電体が好ましく

50

、例えば、銅（例えば銅箔）や銅を主体とする合金を用いることができる。負極集電体 4 2 の厚みは特に限定されないが、電池の容量密度と集電体の強度との兼ね合いから、 $5\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ 程度が適当であり、 $8\ \mu\text{m}$ ～ $30\ \mu\text{m}$ 程度がより好ましい。

【0023】

負極活物質層 4 4 は、負極活物質ならびに固体電解質を含有する層であり、さらに必要に応じて、バインダ等を含有してもよい。

負極活物質層 4 4 に含まれる固体電解質は、上述した正極活物質層 2 4 に含まれるものと同様のものでよく、重複した説明は省略する。

負極活物質層 2 4 に含まれる負極活物質としては、この種の電池で従来から用いられている種々の化合物を使用することができる。例えば、グラファイト、メソカーボンマイクロビーズ、カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラック等）のような炭素系の負極活物質が一例として挙げられる。

【0024】

また、高エネルギー密度の負極活物質としてケイ素（Si）またはスズ（Sn）を構成元素とする負極活物質が挙げられる。

具体的には、Si（シリコン）系負極活物質としては、 Si 、 SiO_a （ここで $0.05 < a < 1.95$ ）で表される酸化ケイ素、 SiC_b （ $0 < b < 1$ ）で表される炭化ケイ素、 SiN_c （ $0 < c < 4/3$ ）で表される窒化ケイ素、等が挙げられる。

ケイ素系負極活物質のその他の例として、ケイ素とケイ素以外の元素とからなる合金材料が挙げられる。ケイ素以外の元素としては、例えば、Fe、Co、Sb、Bi、Pb、Ni、Cu、Zn、Ge、In、Sn、Ti 等が挙げられる。

【0025】

一方、Sn 系負極活物質としては、例えば、スズ、スズ酸化物、スズ窒化物、スズ含有合金等、及びこれらの固溶体等が挙げられる。これらに含有されるスズ原子の一部が 1 種又は 2 種以上の元素で置換されていてもよい。

酸化物としては、 SnO_d （ $0 < d < 2$ ）で表される酸化スズ、二酸化スズ（ SnO_2 ）等が挙げられる。スズ含有合金としては、Ni-Sn 合金、Mg-Sn 合金、Fe-Sn 合金、Cu-Sn 合金、Ti-Sn 合金等が挙げられる。スズ化合物としては、 SnSiO_3 、 Ni_2Sn_4 、 Mg_2Sn 等が挙げられる。

負極活物質のレーザ回折・散乱法に基づく平均粒子径（ D_{50} ）は、例えば $1\ \mu\text{m}$ ～ $20\ \mu\text{m}$ 程度が適当であり、 $2\ \mu\text{m}$ ～ $10\ \mu\text{m}$ 程度が特に好ましい。

【0026】

負極活物質層 4 4 の厚みは、特に限定されない。典型的には、 $10\ \mu\text{m}$ ～ $500\ \mu\text{m}$ であり得る。

負極活物質層 4 4 における負極活物質と固体電解質との配合比は特に限定されない。典型的には、負極活物質（N）と固体電解質（S）との質量比（N：S）が、50：50～95：5 程度であり得る。

【0027】

なお、負極活物質層 4 4 には、負極活物質および固体電解質の他に、従来のこの種の電池の負極活物質層と同様に種々の任意成分を含ませることができる。例えば、正極活物質層 2 4 と同様に、導電材やバインダ等を含み得る。導電材としては、アセチレンブラック等のカーボンブラックやその他（グラファイト、カーボンナノチューブ等）の炭素材料を好適に使用し得る。バインダとしては、PVDF、PTFE 等のフッ素系バインダや、SBR 等のゴム系バインダを好適に使用することができる。

【0028】

本実施形態に係る全固体リチウムイオン二次電池 1 に備えられるセパレータ層 3 0 は、従前のこの種の電池と同様、種々の固体電解質粒子 3 4 と、多孔質構造の基材 3 2 とから構成されている。セパレータ層 3 0 には、多孔質基材 3 2 と固体電解質粒子 3 4 の他に、種々の任意成分を含ませることができる。例えば、正負極活物質層と同様にバインダが含まれ、基材 3 2 への固体電解質粒子 3 4 の保持性を向上させることができる。

【0029】

図2に示すように、多孔質基材32は、空孔率が好ましくは80%以上である三次元網目構造の基材であり、固体電解質粒子34が該基材32の空孔内に保持される。これにより、セパレータ層30のリチウムイオン導電性を維持しつつ機械的強度を向上させることができる。空孔率は、アルキメデス法により求めることができる。或いは、一定の大きさの基材の体積(cm^3)と質量(g)および真密度(g/cm^3)から簡易的に求めてもよい。

セパレータ層30の厚みは特に限定されない。高いリチウムイオン導電性と内部抵抗の抑制を考慮すると、 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ 程度が適当であり、なかでも $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【0030】

多孔質基材32は、好ましくは、熱可塑性樹脂材料から形成される。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、等のポリオレフィン系樹脂が好ましい。或いは、ポリアミド、ポリアミドイミド、熱可塑性ポリイミド、熱可塑性ポリエステル系樹脂、等の熱可塑性樹脂も好ましい。或いは、ガラス繊維等からなる不織布性の基材であってもよい。

【0031】

図2に示すように、本実施形態に係るセパレータ層30の多孔質基材32は、正負極対向部(正負極積層部)よりも外方に張り出した出代部33においては、固体電解質粒子が保持されずに基材32のみで構成されている。

そして、図3に示すように、かかる出代部33は、熱可塑性樹脂の種類に応じた適切な加熱温度による熱溶着により、予め三次元網目構造を消失させて緻密な構造の緻密構造部33Aを形成している。

これにより、図4に示すように、アルミラミネートフィルム等からなる筐体50内で積層電極体10に振動その他の外力が加わり、負極40の出代部41が対向する正極20(正極集電体22)の端部に近接した場合であっても、緻密構造部33Aが障壁となり、正負極の接触を阻止し、短絡を防止することができる。

【0032】

なお、図5に示すように、典型的には、正負極対向部(正負極積層部)の端部から緻密構造部33Aに至るまでの最短距離をAとし、該正負極対向部の端部における負極活物質層44の表面から該対向部の端部における正極集電体22に至るまでの最短距離をBとしたとき、 $A < B$ を具備する位置に緻密構造部33Aを形成する。これにより、図4に示した短絡防止効果を確実に実現することができる。

【0033】

ここで開示される全固体リチウムイオン二次電池1は、上述した構成を有する限りにおいて、製造プロセスは限定されない。典型的には、正極と、負極と、セパレータ層とを備える積層電極体を形成する工程と、該積層電極体をその積層方向にプレスする工程と、該プレスした積層電極体を所定の筐体に収容して電池組立体を形成する工程と、該電池組立体(即ち積層電極体)に対して初回充電を行う工程とを包含する。

【0034】

例えば、正極活物質層24および負極活物質層44それぞれの形成は、従来のこの種の電池と同様、上述した各種成分を含むペースト(スラリー)状組成物を調製し、正極集電体22または負極集電体42上に該ペースト(スラリー)状組成物を塗布し、乾燥させ、適当な圧力(例えば $5\text{ MPa}\sim 300\text{ MPa}$ 程度)でプレスすることにより、形成することができる。

また、セパレータ層30は、固体電解質粒子および他の成分(バインダ等)を含むペースト(スラリー)状組成物を調製し、別途用意した多孔質基材上に該ペースト(スラリー)状組成物を塗布し、乾燥させることにより、形成することができる。

【0035】

そして、正極活物質層24が形成された正極20、負極活物質層44が形成された負極40、ならびにセパレータ層30を積層することにより積層電極体10を作製することが

10

20

30

40

50

できる。

次いで、積層電極体10を所定のプレス圧（例えば2～10トン/cm²）でプレスすることにより、積層電極体10の機械的強度と各層における導電性（換言すればイオン導電経路）を向上させる。そして、外部接続用の正極端子および負極端子（図示せず）を積層電極体10の正極20および負極40にそれぞれ接続することにより、電池組立体を得ることができる。

得られた電池組立体を初回充電処理、さらには初回放電処理を行い、所望によりさらに適当なエージング処理を施すことによって、目的の全固体電池（本実施形態では全固体リチウムイオン二次電池）1を製造することができる。なお、初回充放電処理やエージング処理は、使用目的や電池容量に応じて適切に行われればよく、本発明を特徴付けるものではないため、詳細な説明は省略する。

また、ここで開示される全固体電池を車両の駆動用高出力電源として使用する場合は、複数の全固体電池が相互に接続されて電池モジュール（組電池ともいう。）が構築されるが、かかる電池モジュールの形態は、従来と同様でよく、本発明を特徴付けるものではない。

【0036】

以下、ここで開示される全固体電池（ここでは全固体リチウムイオン二次電池）に関するいくつかの試験例を説明するが、本発明をかかえる試験例に示すものに限定することを意図したものではない。なお、以下の配合比は、重量比である。

【0037】

〔試験例1：試験用全固体電池の製造〕

以下に説明するプロセスにより、サンプル1～11の計11種類の全固体リチウムイオン二次電池を製造した。

＜サンプル1＞

－固体電解質コーティング正極活物質の作製－

正極活物質として、レーザ回折・散乱法に基づいて測定される平均粒子径（ D_{50} ）が、6 μm の $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 粉体を使用した。そして、ゾルゲル法を用いて該正極活物質の表面に LiNbO_3 を被覆した。

具体的には、エタノール溶媒に等モルの LiOC_2H_5 および $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ を溶解して被覆用金属アルコキシド液を作製した。そして、大気圧下、転動流動コーティング装置（型式：SF P-01、パウレック社製品）を用いて被覆用金属アルコキシド液を上記正極活物質の表面にコーティングした。その際、コーティング膜の厚みが凡そ5nmになるように処理時間を調整した。次いで、上記コーティングされた正極活物質を350℃、大気圧下で1時間にわたって熱処理することにより、 LiNbO_3 で表面が被覆された $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ からなる正極活物質を得た。

【0038】

－正極の作製－

上記得られた正極活物質と、硫化物固体電解質としてレーザ回折・散乱法に基づいて測定される平均粒子径（ D_{50} ）が2.5 μm の15 $\text{LiBr} \cdot 10\text{LiI} \cdot 75(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ ガラスセラミックスを使用し、正極を作製した。

具体的には、上記正極活物質と硫化物固体電解質との重量比率が活物質：固体電解質＝75：25となるように秤量し、さらに活物質100部に対してP V D F系バインダを4部および導電材（アセチレンブラック）を6部ほど秤量し、これらを酪酸ブチルに固形分70wt%となるように調合し、攪拌機で混練することにより、正極活物質層形成用の組成物（正極ペースト）を得た。

次いで、得られた正極ペーストを、市販のアプリーケーターを用いるブレードコーティングによって、厚さ15 μm のアルミニウム箔製の正極集電体上に目付量が25mg/cm²となるように均一に塗布した。その後、塗膜を120℃で3分間ほど乾燥処理し、アルミニウム箔製の正極集電体の片面に正極活物質層が形成された正極を得た。

【0039】

－負極の作製－

負極活物質としてレーザ回折・散乱法に基づいて測定される平均粒子径 (D_{50}) が $6\ \mu\text{m}$ の Si (シリコン) 粉末を使用し、固体電解質としては、正極と同じ硫化物固体電解質を使用し、負極を作製した。

具体的には、上記負極活物質と硫化物固体電解質との重量比率が活物質：固体電解質＝55：45となるように秤量し、さらに活物質100部に対してPVD F系バインダを6部および導電材（アセチレンブラック）を6部ほど秤量し、これらを酪酸ブチルに固形分70wt %となるように調合し、攪拌機で混練することにより、負極活物質層形成用の組成物（負極ペースト）を得た。

次いで、得られた負極ペーストを、市販のアプリケーターを用いるブレードコーティングによって、厚さ $15\ \mu\text{m}$ の銅箔製の負極集電体上に目付量が $5.6\ \text{mg}/\text{cm}^2$ となるように均一に塗布した。その後、塗膜を 120°C で3分間ほど乾燥処理し、銅箔製の負極集電体の片面に負極活物質層が形成された負極を得た。

【0040】

－セパレータ層の作製－

多孔質基材として空孔率85%、厚み $40\ \mu\text{m}$ の繊維状ポリエチレンフィルムを採用し、該ポリエチレンフィルムの両面に固体電解質層形成用組成物を塗布した。

具体的には、正負極と同様の硫化物固体電解質98部、SBR系バインダ2部を秤量し、ヘプタン溶媒中に固形分70wt %となるように調合し、超音波分散装置（型式：UH-50、エスエムテ社製品）を用いて2分間ほど超音波分散処理することにより、固体電解質形成用の組成物（固体電解質ペースト）を得た。

次いで、得られたペーストを、上述した正極作製時と同様の操作により、上記ポリエチレンフィルムの両面に目付量が片面あたり $4\ \text{mg}/\text{cm}^2$ となるように均一に塗布した。その後、自然乾燥させた。その後、塗布面を $2\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$ となるように、両面の塗工部をヘプタンにより拭き取って、 100°C で30分間乾燥させた。これにより、中心部に $2\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$ の固体電解質塗工部があり、その周囲に $1\ \text{cm}$ 以上の固体電解質未塗工部が形成された $4\ \text{cm} \times 4\ \text{cm}$ の矩形状セパレータシートを複数作製した。

【0041】

－全固体電池の作製－

上記作製した正極を $2\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$ に打ち抜き、上記セパレータシートの $2\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$ 固体電解質塗工面に正極活物質層を貼り合わせるように配置し、 $1\ \text{トン}/\text{cm}^2$ のプレス圧でプレスした。

次いで、負極を $3\ \text{cm} \times 3\ \text{cm}$ に打ち抜き、負極活物質層上の中央部に上記セパレータシートの正極を貼り合わせていない方の面を配置した。これにより、 $2\ \text{cm} \times 2\ \text{cm}$ の正負極対向部（正負極積層部）の周囲に負極とセパレータシートの出代部がそれぞれ形成された積層体を形成した。そして、 170°C の温度条件で積層方向に $3\ \text{トン}/\text{cm}^2$ のプレス圧でプレスした。かかるプレス工程は、計12回行った。この積層体を2つ作製し、負極集電体同士を貼り合わせて重ね、さらに上記プレスを3回行うことにより、積層電極体を作製した。

【0042】

次に、該積層電極体の4辺に存在するセパレータシートの出代部を、ラミシーラにより 180°C で5秒間ほど熱溶着し、緻密構造部を形成した。この際、目視では、上記Aと上記Bの数値（距離）が判別し難いため、光学顕微鏡にて正負極積層部の端部を観察し、 A/B が0.8となるように緻密構造部を形成した。

こうして得られた積層電極体を予め正負極端子が付設されたアルミニウム製のラミネートフィルムからなる筐体で密閉し、サンプル1の試験用全固体電池（全固体リチウムイオン二次電池）を作製した。

【0043】

<サンプル2>

ラミシーラによる熱溶着温度を 170°C に変更した以外は、サンプル1と同様の材料お

10

20

30

40

50

よび工程により、サンプル 2 の試験用全固体電池（全固体リチウムイオン二次電池）を作製した。

【0044】

＜サンプル 3＞

A/B が 0.5 となるように緻密構造部を形成した以外は、サンプル 1 と同様の材料および工程により、サンプル 3 の試験用全固体電池（全固体リチウムイオン二次電池）を作製した。

【0045】

＜サンプル 4＞

セパレータシートの作製において、上記ポリエチレンフィルムの空孔率を 80% に変更し、片面あたりの目付量を 3.8 mg/cm^2 に変更した以外は、サンプル 1 と同様の材料および工程により、サンプル 4 の試験用全固体電池（全固体リチウムイオン二次電池）を作製した。

10

【0046】

＜サンプル 5＞

セパレータシートの作製において、上記ポリエチレンフィルムの空孔率を 90% に変更し、片面あたりの目付量を 4.2 mg/cm^2 に変更した以外は、サンプル 1 と同様の材料および工程により、サンプル 5 の試験用全固体電池（全固体リチウムイオン二次電池）を作製した。

【0047】

＜サンプル 6＞

セパレータシートの作製において、上記ポリエチレンフィルムに代えて、空孔率 85% のポリアミドイミド製フィルムを使用し、且つ、ラミシーラによる熱溶着温度を 250°C に変更した以外は、サンプル 1 と同様の材料および工程により、サンプル 6 の試験用全固体電池（全固体リチウムイオン二次電池）を作製した。

20

【0048】

＜サンプル 7＞

セパレータシートの作製において、上記ポリエチレンフィルムに代えて、空孔率 85% の熱可塑性ポリイミド製フィルムを使用し、且つ、ラミシーラによる熱溶着温度を 250°C に変更した以外は、サンプル 1 と同様の材料および工程により、サンプル 7 の試験用全固体電池（全固体リチウムイオン二次電池）を作製した。

30

【0049】

＜サンプル 8＞

ラミシーラによる熱溶着処理を行わなかった（即ち、緻密構造部を形成しなかった）以外は、サンプル 1 と同様の材料および工程により、サンプル 8 の試験用全固体電池（全固体リチウムイオン二次電池）を作製した。

【0050】

＜サンプル 9＞

支持体を用いずに固体電解質ペーストを直接正極活物質層上に塗布した以外は、サンプル 1 と同様の材料および工程により、サンプル 9 の試験用全固体電池（全固体リチウムイオン二次電池）を作製した。

40

【0051】

＜サンプル 10＞

ラミシーラによる熱溶着温度を 150°C に変更した以外は、サンプル 1 と同様の材料および工程により、サンプル 10 の試験用全固体電池（全固体リチウムイオン二次電池）を作製した。

【0052】

＜サンプル 11＞

A/B が 1.3 となるように緻密構造部を形成した以外は、サンプル 1 と同様の材料および工程により、サンプル 11 の試験用全固体電池（全固体リチウムイオン二次電池）を

50

作製した。

【0053】

〔試験例2：各サンプルのセパレータシートの出代部の熱溶着部の空孔率の測定〕

光学顕微鏡にて熱溶着部の厚みを測定し、熱溶着部の空孔率を算出した。算出結果を表1の該当欄に示した。

【0054】

〔試験例3：各サンプルの抵抗測定と振動試験〕

各サンプルの電池について初回充放電を行い、次いで、抵抗測定と振動試験による短絡の有無を調べた。

具体的には、各サンプルの電池を10MPaで電極体の積層方向に定寸拘束した後、以下の条件で初回充放電を行った。即ち、充電は、4.1V—CCCV充電、電流レート15mA、1mA電流カットとし、放電は、CC2.5Vカット、電流レート15mAとした。そして、初回で得られた放電容量の半分の容量を充電した後、50mA、5秒間の放電を行い、その際の電圧降下量から電池抵抗を割り出した。その結果、すべてのサンプルが3.4～4.6Ωの電池抵抗にとどまり、使用に支障のないことが認められた。

振動試験は、初回充電と同様の条件で4.1Vまで充電した後、振動試験機により電流値を測定しつつ1000Hzで1時間の振動試験を行った。かかる試験による短絡の発生の有無を表1の該当欄に示した。

【0055】

【表1】

表1

サンプル No.	基材	基材の空孔率(vol%)		A/B	短絡の有無
		本体	熱溶着		
1	ポリエチレン	85	1	0.8	無し
2	ポリエチレン	85	6	0.8	無し
3	ポリエチレン	85	1	0.5	無し
4	ポリエチレン	80	1	0.8	無し
5	ポリエチレン	90	1	0.8	無し
6	ポリアミドイミド	85	1	0.8	無し
7	ポリイミド	85	1	0.8	無し
8	ポリエチレン	85	—	—	10秒後に短絡
9	無し	—	—	—	10秒後に短絡
10	ポリエチレン	85	10	0.8	14分後に短絡
11	ポリエチレン	85	1	1.3	36分後に短絡

【0056】

表1に示す結果から明らかなように、セパレータシートの出代部の熱溶着によって空孔率が10%未満である緻密構造部がA/Bが0.8以下となる位置に形成されたサンプル1～7の電池では、上記振動試験において正負極の短絡は発生しなかった。一方、サンプル11の電池は、緻密構造部が形成された部位がA/Bが1以上であったため、振動試験開始から36分後に短絡が生じた。これにより、 $A < B$ を具備する位置に緻密構造部を形成することが好ましいことが認められる。

【0057】

以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、請求の範囲を限定するものではない。請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。ここで開示される全固体電池は、電気自動車(EV)、ハイブリッド自動車(HV)、プラグインハイブリッド自動車(PHV)等の車両に搭載される駆動用電源として好適である。

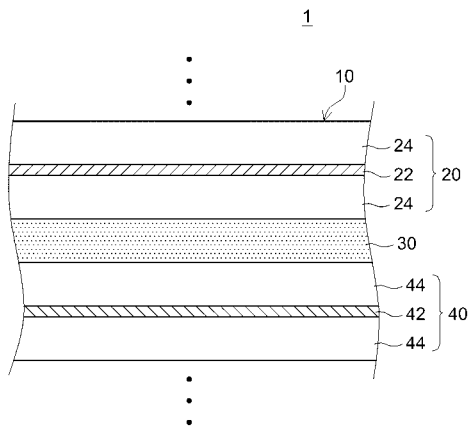
【符号の説明】

【0058】

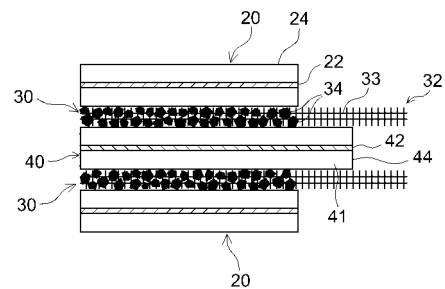
- 1 全固体電池（一実施形態に係る全固体リチウムイオン二次電池）
- 10 積層電極体
- 20 正極
- 22 正極集電体
- 24 正極活物質層
- 30 セパレータ層
- 32 基材
- 33 出代部
- 33A 緻密構造部
- 34 固体電解質粒子
- 40 負極
- 41 出代部
- 42 負極集電体
- 44 負極活物質層
- 50 筐体

10

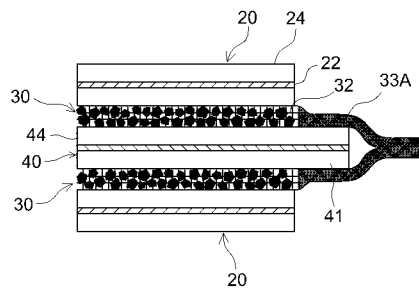
【図1】



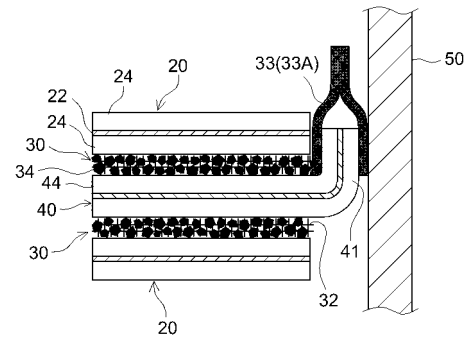
【図2】



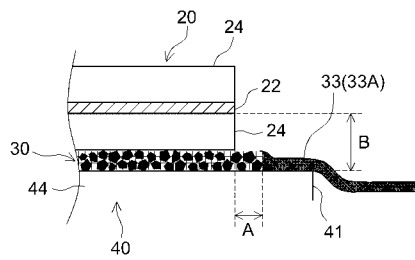
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)	
H 0 1 M	2/16	(2006.01)	H 0 1 M	2/16	P
H 0 1 M	10/052	(2010.01)	H 0 1 M	10/052	

F ターム (参考)	5H029	AJ04	AJ12	AK03	AL01	AL02	AL07	AL08	AL11	AM11	AM12
		AM14	DJ04	DJ12	DJ13	DJ16	EJ12	HJ04	HJ09	HJ12	
	5H050	AA09	AA15	BA15	BA16	BA17	CA07	CA08	CA09	CB01	CB02
		CB08	CB09	CB11	DA19	FA13	FA17	HA04	HA09	HA12	