

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-11539
(P2022-11539A)

(43)公開日 令和4年1月17日(2022.1.17)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562	5 H 0 2 9
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	5 H 0 5 0
H 0 1 B 13/00 (2006.01)	H 0 1 B 13/00	Z
C 0 1 B 6/21 (2006.01)	C 0 1 B 6/21	Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全13頁)

(21)出願番号	特願2020-112743(P2020-112743)	(71)出願人	000003207
(22)出願日	令和2年6月30日(2020.6.30)		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	100101203
			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	桑田 紘子
			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	後田 伸
			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			

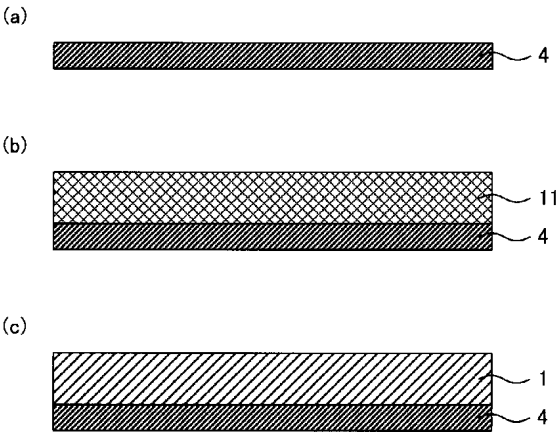
(54)【発明の名称】 固体電解質含有層の製造方法、固体電池の製造方法および固体電池

(57)【要約】

【課題】本開示は、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制可能な固体電解質含有層の製造方法を提供することを主目的とする。

【解決手段】本開示においては、固体電池に用いられる固体電解質含有層の製造方法であって、水素化ホウ素化合物と、炭素数が5または6であるアルカン系化合物とを含有するスラリーを用いて、上記固体電解質含有層を形成する工程を有する、固体電解質含有層の製造方法を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体電池に用いられる固体電解質含有層の製造方法であって、水素化ホウ素化合物と、炭素数が 5 または 6 であるアルカン系化合物とを含有するスラリーを用いて、前記固体電解質含有層を形成する工程を有する、固体電解質含有層の製造方法。

【請求項 2】

前記アルカン系化合物が、鎖状化合物である、請求項 1 に記載の固体電解質含有層の製造方法。

【請求項 3】

前記アルカン系化合物が、環状化合物である、請求項 1 に記載の固体電解質含有層の製造方法。

【請求項 4】

前記アルカン系化合物が、ペンタン、シクロペンタンおよびイソヘキサンの少なくとも 1 種を含有する、請求項 1 に記載の固体電解質含有層の製造方法。

【請求項 5】

前記固体電解質含有層が、正極層である、請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の固体電解質含有層の製造方法。

【請求項 6】

前記固体電解質含有層が、負極層である、請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の固体電解質含有層の製造方法。

【請求項 7】

前記固体電解質含有層が、固体電解質層である、請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の固体電解質含有層の製造方法。

【請求項 8】

正極層と、負極層と、前記正極層および前記負極層の間に形成された固体電解質層と、を有する固体電池の製造方法であって、前記正極層、前記負極層および前記固体電解質層の少なくとも一つの層が、水素化ホウ素化合物を含有する固体電解質含有層であり、前記固体電解質含有層を、請求項 1 から請求項 7 までのいずれかの請求項に記載の固体電解質含有層の製造方法により製造する工程を有する、固体電池の製造方法。

【請求項 9】

正極層と、負極層と、前記正極層および前記負極層の間に形成された固体電解質層と、を有する固体電池であって、前記正極層、前記負極層および前記固体電解質層の少なくとも一つの層が、水素化ホウ素化合物を含有する固体電解質含有層であり、前記固体電解質含有層は、炭素数が 5 または 6 であるアルカン系化合物を残渣成分として含有する、固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、固体電解質含有層の製造方法、固体電池の製造方法および固体電池に関する。

【背景技術】

【0002】

固体電池は、正極層および負極層の間に固体電解質層を有する電池であり、可燃性の有機溶媒を含む電解液を有する液系電池に比べて、安全装置の簡素化が図りやすいという利点を有する。

【0003】

固体電池に用いられる固体電解質として、水素化ホウ素化合物が知られている。例えば特許文献 1 には、水素化ホウ素化合物が溶媒に溶解した溶液を、正極層および負極層の少な

10

20

30

40

50

くとも一方に塗布または含浸させ、その後、溶媒を除去して水素化ホウ素化合物を析出させる、全固体電池の製造方法が開示されている。また、非特許文献1には、水素化ホウ素化合物として、 $0.7\text{Li}(\text{CB}_9\text{H}_{10}) - 0.3\text{Li}(\text{CB}_{11}\text{H}_{12})$ が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】国際公開第2019/078130号

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Sangryun Kim et al., “A complex hydride lithium superionic conductor for high-energy-density all-solid-state lithium metal batteries”, NATURE COMMUNICATIONS, (2019)10:1081

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1では、水素化ホウ素化合物を溶媒に溶解させ、その後、溶媒を除去して析出させている。水素化ホウ素化合物を溶媒に溶解させると、析出後のイオン伝導性が低下する場合がある。

【0007】

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制可能な固体電解質含有層の製造方法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】

【0008】

上記課題を解決するために、本開示においては、固体電池に用いられる固体電解質含有層の製造方法であって、水素化ホウ素化合物と、炭素数が5または6であるアルカン系化合物とを含有するスラリーを用いて、上記固体電解質含有層を形成する工程を有する、固体電解質含有層の製造方法を提供する。

【0009】

本開示によれば、水素化ホウ素化合物に対してアルカン系化合物を組み合わせることで、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制した固体電解質含有層を得ることができる。

【0010】

上記開示においては、上記アルカン系化合物が、鎖状化合物であってもよい。

【0011】

上記開示においては、上記アルカン系化合物が、環状化合物であってもよい。

【0012】

上記開示においては、上記アルカン系化合物が、ペンタン、シクロペンタンおよびイソヘキサンの少なくとも1種を含有してもよい。

【0013】

上記開示においては、上記固体電解質含有層が、正極層であってもよい。

【0014】

上記開示においては、上記固体電解質含有層が、負極層であってもよい。

【0015】

上記開示においては、上記固体電解質含有層が、固体電解質層であってもよい。

【0016】

また、本開示においては、正極層と、負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された固体電解質層と、を有する固体電池の製造方法であって、上記正極層、上記負極層および上記固体電解質層の少なくとも一つの層が、水素化ホウ素化合物を含有する固体電解質含有層であり、上記固体電解質含有層を、上述した固体電解質含有層の製造方法によ

10

20

30

40

50

り製造する工程を有する、固体電池の製造方法を提供する。

【0017】

本開示によれば、正極層、負極層および固体電解質層の少なくとも一つの層が、水素化ホウ素化合物を含有する固体電解質含有層であり、さらに、その固体電解質含有層を、上述したアルカン系化合物を含有するスラリーを用いて製造することにより、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制した固体電池を得ることができる。

【0018】

また、本開示においては、正極層と、負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された固体電解質層と、を有する固体電池であって、上記正極層、上記負極層および上記固体電解質層の少なくとも一つの層が、水素化ホウ素化合物を含有する固体電解質含有層であり、上記固体電解質含有層は、炭素数が5または6であるアルカン系化合物を残渣成分として含有する、固体電池を提供する。

10

【0019】

本開示によれば、正極層、負極層および固体電解質層の少なくとも一つの層が、水素化ホウ素化合物を含有する固体電解質含有層であり、さらに、その固体電解質含有層が上述したアルカン系化合物を残渣成分として含有することにより、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制した固体電池とすることができる。

【発明の効果】

【0020】

本開示においては、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制した固体電解質含有層を得ることができるという効果を奏する。

20

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】本開示における固体電解質含有層の製造方法を例示する概略断面図である。

【図2】本開示における固体電池の製造方法を例示するフローチャートである。

【図3】本開示における固体電池を例示する概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

以下、本開示について、詳細に説明する。

【0023】

30

A. 固体電解質含有層の製造方法

本開示における固体電解質含有層の製造方法は、固体電池に用いられる固体電解質含有層の製造方法であって、水素化ホウ素化合物と、炭素数が5または6であるアルカン系化合物とを含有するスラリーを用いて、上記固体電解質含有層を形成する工程を有する。

【0024】

図1は、本開示における固体電解質含有層の製造方法を例示する概略断面図であり、固体電解質含有層が正極層である場合を示している。まず、図1においては、正極集電体4を準備する(図1(a))。次に、正極集電体4上に、正極活物質、水素化ホウ素化合物およびアルカン系化合物を含有するスラリーを塗工し、塗工層11を形成する(図1(b))。その後、塗工層11を乾燥して、アルカン系化合物を除去し、正極層1を形成する(図1(c))。

40

【0025】

本開示によれば、水素化ホウ素化合物に対してアルカン系化合物を組み合わせることで、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制した固体電解質含有層を得ることができる。上述したように、特許文献1では、水素化ホウ素化合物が溶媒に溶解した溶液を、正極層および負極層の少なくとも一方に塗布または含浸させ、その後、溶媒を除去して水素化ホウ素化合物を析出させることが開示されている。

【0026】

一方、水素化ホウ素化合物を溶媒に溶解させると、析出後のイオン伝導性が低下する場合がある。その理由は、以下のように推測される。すなわち、水素化ホウ素化合物を溶媒に

50

溶解させると、水素化ホウ素化合物のアニオン成分と、溶媒との間に強い相互作用が生じると推測される。その結果、析出後においても、溶媒の影響により水素化ホウ素化合物のイオン伝導性が低下すると推測される。

【0027】

これに対して、本開示においては、水素化ホウ素化合物に対してアルカン系化合物を組み合わせることで、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制した固体電解質含有層を得ることができる。その理由は、以下のように推測される。すなわち、本開示におけるアルカン系化合物は、水素化ホウ素化合物を溶解させないか、溶解させても極僅かであるため、水素化ホウ素化合物のアニオン成分と、溶媒との間に生じる相互作用を弱くできると推測される。さらに、アルカン系化合物の嵩高さも、上記相互作用を弱くする要因であると推測される。そのため、析出後において、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性が低下することを抑制できると推測される。また、例えば固体電解質含有層として電極層（正極層または負極層）を製造する場合、スラリーに含まれるアルカン系化合物は、活物質を良好に分散させることができるため、均一性が良好な電極層を得ることができる。

10

【0028】

本開示における固体電解質含有層は、固体電解質として水素化ホウ素化合物を含有する層であれば特に限定されないが、典型例としては、正極層、負極層および固体電解質層が挙げられる。

【0029】

1. 固体電解質含有層が正極層である場合

20

この場合、正極層を形成するスラリーは、正極活物質、水素化ホウ素化合物およびアルカン系化合物を少なくとも含有する。このスラリーは、必要に応じて、導電材およびバインダーの少なくとも一方をさらに含有していてもよい。

【0030】

(1) 固体電解質

スラリーは、固体電解質として、水素化ホウ素化合物を含有する。水素化ホウ素化合物は、通常、スラリーにおいて分散状態で存在する。また、水素化ホウ素化合物とは、カチオン成分と、B-H結合を有するアニオン成分とを有する化合物をいう。カチオン成分としては、例えば、Li、Na、Kが挙げられる。

【0031】

30

一方、アニオン成分は、BおよびHを少なくとも含有する。また、アニオン成分は、通常、錯イオンである。アニオン成分は、BおよびHのみを含有する錯イオンであってもよく、BおよびHに加えてCを含有する錯イオンであってもよい。BおよびHのみを含有する錯イオンとしては、例えば、 BH_4^- 、 $B_{10}H_{10}^{2-}$ 、 $B_{12}H_{12}^{2-}$ が挙げられる。一方、B、HおよびCを含有する錯イオンとしては、例えば、 $CB_9H_{10}^-$ 、 $CB_{11}H_{12}^-$ が挙げられる。水素化ホウ素化合物は、アニオン成分を1種のみ有していてもよく、2種以上有していてもよい。

【0032】

水素化ホウ素化合物としては、例えば、 $LiCB_{11}H_{12}$ 、 $LiCB_9H_{10}$ 、 $Li_2B_{12}H_{12}$ 、 $Li_2B_{10}H_{10}$ 、 $LiBH_4$ 、および、上記材料の2種以上を組み合わせた複合化合物が挙げられる。上記材料の組み合わせは、任意に選択することができる。特に、水素化ホウ素化合物は、 $xLiCB_9H_{10} \cdot (1-x)LiCB_9H_{10}$ ($0 < x < 1$) で表される組成を有することが好ましい。イオン伝導性が高いからである。xは、0.2以上であってもよく、0.4以上であってもよく、0.6以上であってもよい。一方、xは、0.9以下であってもよく、0.8以下であってもよい。

40

【0033】

水素化ホウ素化合物は、ヨウ素（I）を含有していてもよく、含有していなくてもよい。同様に、水素化ホウ素化合物は、リン（P）を含有していてもよく、含有していなくてもよい。同様に、水素化ホウ素化合物は、硫黄（S）を含有していてもよく、含有していなくてもよい。

50

【0034】

Iを含有する水素化ホウ素化合物としては、例えば、 $xLiBH_4 \cdot (1-x)LiI$ ($0 < x < 1$) で表される組成を有する化合物が挙げられる。 x は、0.6以上0.9以下であってもよい。PおよびSを含有する水素化ホウ素化合物としては、例えば、 $xLiBH_4 \cdot (1-x)P_2S_5$ ($0 < x < 1$) で表される組成を有する化合物が挙げられる。 x は、0.7以上0.95以下であってもよい。PおよびIを含有する水素化ホウ素化合物としては、例えば、 $xLiBH_4 \cdot (1-x)P_2I_4$ ($0 < x < 1$) で表される組成を有する化合物が挙げられる。 x は、0.7以上0.95以下であってもよい。スラリーは、水素化ホウ素化合物を1種のみ含有していてもよく、2種以上含有していてもよい。

【0035】

スラリーは、固体電解質として、水素化ホウ素化合物のみを有していてもよく、他の材料を含有していてもよい。固体電解質全体に対する水素化ホウ素化合物の割合は、例えば50重量%以上であり、70重量%以上であってもよく、90重量%以上であってもよい。また、スラリーの固形分全体に対する固体電解質の割合は、例えば10重量%以上であり、20重量%以上であってもよく、30重量%以上であってもよい。一方、固体電解質の上記割合は、例えば70重量%以下であり、60重量%以下であってもよい。

【0036】

(2) 分散媒

スラリーは、分散媒として、炭素数が5または6であるアルカン系化合物を含有する。「炭素数が5または6であるアルカン系化合物」とは、一般式 C_nH_{2n+2} (n は、5または6である) で表される鎖式飽和炭化水素、一般式 C_nH_{2n} (n は、5または6である) で表される環式飽和炭化水素、および、これらの誘導体をいう。

【0037】

アルカン系化合物は、鎖状化合物であってもよく、環状化合物であってもよい。鎖状化合物(鎖状のアルカン系化合物)としては、例えば、ペンタン(n -ペンタン)、イソペンタン(2-メチルブタン)、ヘキサン(n -ヘキサン)、イソヘキサン(2-メチルペンタン)、3-メチルペンタン、ジイソプロピル(2,3-ジメチルブタン)、ネオヘキサン(2,2-ジメチルブタン)が挙げられる。一方、環状化合物(環状のアルカン系化合物)としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタンが挙げられる。また、アルカン系化合物における炭素鎖は、分岐構造を有していてもよく、有していなくてもよい。

【0038】

特に、アルカン系化合物は、ペンタン、シクロペンタンまたはイソヘキサンであることが好ましい。水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制できるからである。スラリーは、炭素数が5または6であるアルカン系化合物を1種のみ含有していてもよく、2種以上含有していてもよい。また、鎖状のアルカン系化合物と、環状のアルカン系化合物とを組み合わせ用いてもよい。また、アルカン系化合物の比誘電率(25℃)は、例えば2以下が好ましい。また、アルカン系化合物の蒸気圧(25℃)は、例えば20kPa以上であることが好ましい。

【0039】

スラリーは、分散媒として、炭素数が5または6であるアルカン系化合物のみを含有していてもよく、他の材料を含有していてもよい。分散媒全体に対する、炭素数が5または6であるアルカン系化合物の割合は、例えば50重量%以上であり、70重量%以上であってもよく、90重量%以上であってもよい。スラリーの固形分濃度は、例えば30重量%以上であり、40重量%以上であってもよく、50重量%以上であってもよい。一方、スラリーの固形分濃度は、例えば80重量%以下であり、70重量%以下であってもよい。

【0040】

(3) 正極活物質

正極活物質は、特に限定されないが、典型的には酸化物活物質、単体硫黄が挙げられる。酸化物活物質としては、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiVO$

10

20

30

40

50

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 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCuPO_4 等のオリビン型活物質が挙げられる。

【0041】

正極活物質の形状としては、例えば、粒子状が挙げられる。正極活物質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下である。なお、平均粒径は、例えば、レーザー回折式粒度分布計、走査型電子顕微鏡 (SEM) による測定から算出できる。スラリーの固形分全体に対する正極活物質の割合は、例えば50重量%以上であり、60重量%以上であってもよい。一方、正極活物質の上記割合は、例えば80重量%以下である。

【0042】

(4) スラリー

スラリーは、導電材を含有していてもよい。導電材を添加することで、固体電解質含有層の電子伝導性が向上する。導電材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバーが挙げられる。また、スラリーは、バインダーを含有していてもよい。バインダーを添加することで、固体電解質含有層の緻密性が向上する。バインダーとしては、例えば、PVDf系バインダー等のフッ素系バインダー、ゴム系バインダー、アクリル系バインダーが挙げられる。また、スラリーは、必要に応じて、増粘材、分散材等の添加材を含有していてもよい。

【0043】

スラリーの調製方法としては、例えば、正極活物質、水素化ホウ素化合物およびアルカン系化合物を混練する方法が挙げられる。混練方法としては、例えば、超音波ホモジナイザー、振盪器、薄膜旋廻型ミキサー、ディゾルバー、ホモミキサー、ニーダー、ロールミル、サンドミル、アトライター、ボールミル、バイブレーターミル、高速インペラーミルが挙げられる。

【0044】

(5) 正極層の形成方法

正極層の形成方法としては、例えば、スラリーを基材上に塗工し、塗工層を形成する塗工処理と、塗工層を乾燥し、正極層を形成する乾燥処理とを有する方法が挙げられる。スラリーの塗工方法としては、例えば、ドクターブレード法、ダイコート法、グラビアコート法、スプレー塗工法、静電塗工法、バー塗工法が挙げられる。

【0045】

スラリーを塗工する基材は、特に限定されないが、例えば正極集電体が挙げられる。正極集電体上にスラリーを塗工することで、正極集電体および正極層の間の密着性が良好な正極を得ることができる。正極集電体の材料としては、例えば、SUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタン、カーボンが挙げられる。

【0046】

塗工層の乾燥方法は、特に限定されないが、例えば、温風・熱風乾燥、赤外線乾燥、減圧乾燥、誘電加熱乾燥等の一般的な方法が挙げられる。また、乾燥雰囲気としては、例えば、Arガス雰囲気および窒素ガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気、大気雰囲気、真空が挙げられる。特に、塗工層の乾燥方法は、加熱真空乾燥であることが好ましい。乾燥温度は、特に限定されず、塗工層に含まれる材料が劣化しない温度であることが好ましい。塗工層の乾燥後、必要に応じて、プレス処理を行ってもよい。プレス処理としては、例えば、正極層を緻密化するためのプレス処理が挙げられる。

【0047】

正極層の厚さは、例えば $0.1\mu\text{m}$ 以上である。一方、正極層の厚さは、例えば $1000\mu\text{m}$ 以下であり、 $300\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

【0048】

2. 固体電解質含有層が負極層である場合

この場合、負極層を形成するスラリーは、負極活物質、水素化ホウ素化合物およびアルカン系化合物を少なくとも含有する。このスラリーは、必要に応じて、導電材およびバイン

10

20

30

40

50

ダーの少なくとも一方をさらに含有していてもよい。

【0049】

負極活物質は、特に限定されないが、例えばカーボン活物質、金属活物質および酸化物活物質が挙げられる。カーボン活物質としては、例えば、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボンが挙げられる。一方、金属活物質としては、例えば、Li、Si、In、AlおよびSn等の単体、および、これらの元素の少なくとも一種を含む合金が挙げられる。また、酸化物活物質としては、例えば、SiO、Li₄Ti₅O₁₂が挙げられる。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(D₅₀)は、例えば、0.1 μm以上、50 μm以下である。スラリーの固形分全体に対する負極活物質の割合は、例えば30重量%以上であり、50重量%以上であってもよい。一方、負極活物質の上記割合は、例えば80重量%以下である。

10

【0050】

水素化ホウ素化合物、アルカン系化合物、導電材、バインダー、および、スラリーに関する他の事項については、基本的に、上記「1. 固体電解質含有層が正極層である場合」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。

【0051】

負極層の形成方法としては、例えば、スラリーを基材上に塗工し、塗工層を形成する塗工処理と、塗工層を乾燥し、負極層を形成する乾燥処理とを有する方法が挙げられる。正極活物質の代わりに負極活物質を用いること以外は、基本的に、上記「1. 固体電解質含有層が正極層である場合」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。なお、スラリーを塗工する基材が負極集電体である場合、負極集電体の材料としては、例えば、SUS、銅、ニッケル、カーボンが挙げられる。

20

【0052】

負極層の厚さは、例えば0.1 μm以上である。一方、負極層の厚さは、例えば1000 μm以下であり、300 μm以下であってもよい。

【0053】

3. 固体電解質含有層が固体電解質層である場合

この場合、固体電解質層（セパレータ層）を形成するスラリーは、水素化ホウ素化合物およびアルカン系化合物を少なくとも含有する。このスラリーは、必要に応じて、バインダーをさらに含有していてもよい。

30

【0054】

水素化ホウ素化合物、アルカン系化合物、バインダー、および、スラリーに関する他の事項については、基本的に、上記「1. 固体電解質含有層が正極層である場合」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。スラリーの固形分全体に対する固体電解質の割合は、例えば80重量%以上であり、90重量%以上であってもよく、95重量%以上であってもよい。

【0055】

固体電解質層の形成方法としては、例えば、スラリーを基材上に塗工し塗工層を形成する塗工処理と、塗工層を乾燥し、固体電解質層を形成する乾燥処理とを有する方法が挙げられる。正極活物質および導電材を用いないこと以外は、基本的に、上記「1. 固体電解質含有層が正極層である場合」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。スラリーを塗工する基材としては、例えば、正極層および負極層の少なくとも一方が挙げられる。また、基材として、転写用基材を用いてもよい。この場合、転写用基材上に固体電解質層を形成し、得られた固体電解質層を正極層または負極層と接触させた後に、転写用基材を剥離することが好ましい。

40

【0056】

固体電解質層の厚さは、例えば0.1 μm以上である。一方、固体電解質層の厚さは、例えば1000 μm以下であり、300 μm以下であってもよい。

【0057】

B. 固体電池の製造方法

50

図 2 は、本開示における固体電池の製造方法を例示するフローチャートである。図 2 に示す固体電池の製造方法は、正極層を形成する正極層形成工程と、負極層を形成する負極層形成工程と、固体電解質層を形成する固体電解質層形成工程とを有する。本開示においては、正極層、負極層および固体電解質層の少なくとも一つの層が、水素化ホウ素化合物を含有する固体電解質含有層であり、その固体電解質含有層を、上記「A. 固体電解質含有層の製造方法」に記載した方法により製造する。

【0058】

本開示によれば、正極層、負極層および固体電解質層の少なくとも一つの層が、水素化ホウ素化合物を含有する固体電解質含有層であり、さらに、その固体電解質含有層を、上述したアルカン系化合物を含有するスラリーを用いて製造することにより、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制した固体電池を得ることができる。

10

【0059】

本開示においては、正極層、負極層および固体電解質層のいずれか一層が固体電解質含有層であってもよく、正極層、負極層および固体電解質層の二層が固体電解質含有層であってもよく（二層は任意の組み合わせを選択できる）、正極層、負極層および固体電解質層の全ての層が固体電解質含有層であってもよい。固体電解質含有層の製造方法については、上記「A. 固体電解質含有層の製造方法」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。

【0060】

本開示における固体電池の製造方法は、上述した各工程（正極層形成工程、負極層形成工程および固体電解質層形成工程）の他に、正極層、固体電解質層および負極層をこの順に積層し、発電要素を形成する積層工程を有していてもよい。積層方法は特に限定されず、任意の方法を採用できる。また、必要に応じて、発電要素に対してプレス処理を行ってもよい。得られる固体電池の特徴については、後述する「C. 固体電池」において説明する。

20

【0061】

C. 固体電池

図 3 は、本開示における固体電池を例示する概略断面図である。図 3 に示す固体電池 10 は、正極層 1 と、負極層 2 と、正極層 1 および負極層 2 の間に形成された固体電解質層 3 と、正極層 1 の集電を行う正極集電体 4 と、負極層 2 の集電を行う負極集電体 5 と、これらの部材を収納する電池ケース 6 と、を有する。正極層 1、負極層 2 および固体電解質層 3 の少なくとも一つの層は、水素化ホウ素化合物を含有する固体電解質含有層である。さらに、この固体電解質含有層は、炭素数が 5 または 6 であるアルカン系化合物を残渣成分として含有する。

30

【0062】

本開示によれば、正極層、負極層および固体電解質層の少なくとも一つの層が、水素化ホウ素化合物を含有する固体電解質含有層であり、さらに、その固体電解質含有層が上述したアルカン系化合物を残渣成分として含有することにより、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制した固体電池とすることができる。言い換えると、固体電解質含有層を、上述したアルカン系化合物を含有するスラリーを用いて製造することにより、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制した固体電池とすることができる。

40

【0063】

本開示における残渣成分は、上述したアルカン系化合物を含有するスラリーを用いて、固体電解質含有層を形成した場合に、残留する分散媒である。残渣成分の存在は、例えば、サンプルを加熱し、放出された気体をガスクロマトグラフィーで測定することにより、確認できる。電池性能の観点からに基づくと、層内に含まれる残渣成分の量は少ないことが好ましい。残渣成分の量は、例えば 20000 ppm 以下であり、10000 ppm 以下であってもよい。一方、残留成分の量の下限は、検出限界よりも高ければよい。残渣成分による副反応を抑制できるからである。

【0064】

50

本開示においては、正極層、負極層および固体電解質層のいずれか一層が固体電解質含有層であってもよく、正極層、負極層および固体電解質層の二層が固体電解質含有層であってもよく（二層は任意の組み合わせを選択できる）、正極層、負極層および固体電解質層の全ての層が固体電解質含有層であってもよい。

【0065】

本開示における固体電池は、通常、正極層、負極層および固体電解質層を有する。これらの層については、上記「A. 固体電解質含有層の製造方法」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、固体電池は、リチウムイオン電池であることが好ましい。固体電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよいが、二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば、車載用電池として有用だからである。固体電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型、角型が挙げられる。

10

【0066】

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、本開示における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における技術的範囲に含まれる。

【実施例】

【0067】

【実験例1】

20

（固体電解質の合成）

$\text{LiCB}_9\text{H}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ （Katchem製）および $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ （Katchme製）を 160°C 、12時間の条件で真空乾燥した。乾燥した2種の粉末を、 $\text{LiCB}_9\text{H}_{10} : \text{LiCB}_{11}\text{H}_{12} = 7 : 3$ のモル比となるように秤量し、乳鉢で15分間混合した。得られた混合物をジルコニア製のポットに添加し、さらに破碎用ボールも添加した。ポットを密閉し、遊星型ボールミルに設置し、 400rpm 、20時間の条件でメカニカルミリング処理を行った。その後、乳鉢で15分間混合し、水素化ホウ素化合物（固体電解質）を得た。

【0068】

（評価用の固体電解質の作製）

30

得られた固体電解質を、ペンタンに浸漬させ、ホモジナイザーで30秒間分散させ、10秒間の休止を行った。このサイクルを10回行った。その後、固体電解質の状態を目視で確認したところ、ペンタン中に固体電解質が粒子として残存していることが確認された。その後、ガラス製のシャーレに、分散液（固体電解質およびペンタンの混合物）を添加し、 100°C のホットプレートで1時間乾燥させ、評価用の固体電解質を得た。

【0069】

【実験例2～5および比較実験例1～3】

ペンタンの代わりに、シクロペンタン（実験例2）、イソヘキサン（実験例3）、ヘキサン（実験例4）、シクロヘキサン（実験例5）、ヘプタン（比較実験例1）、酪酸ブチル（比較実験例2）、N-メチル-2-ピロリドン（比較実験例3）を用いたこと以外は、実験例1と同様にして、評価用の固体電解質を得た。

40

【0070】

【評価】

実験例1～5および比較実験例1～3で得られた評価用の固体電解質に対して、 $\pm 10\text{mV}$ の電圧を印加し、 $0.01\text{Hz} \sim 1\text{MHz}$ の範囲において、抵抗値を測定した。測定した抵抗値と、固体電解質の厚みとを用いてイオン伝導度を算出した。また、液体に浸漬させる前の固体電解質を用いて、同様にイオン伝導度を算出し、イオン伝導度の維持率を求めた。その結果を表1に示す。

イオン伝導度の維持率（％）＝（浸漬後のイオン伝導度）／（浸漬前のイオン伝導度） $\times 100$

50

【 0 0 7 1 】

【 表 1 】

	液体	固体電解質粒子の 残存の有無	イオン伝導度の 維持率 (%)
実験例1	ペンタン (C ₅ H ₁₂)	有	76
実験例2	シクロペンタン (C ₅ H ₁₀)	有	78
実験例3	イソヘキサン (C ₆ H ₁₄)	有	73
実験例4	ヘキサン (C ₆ H ₁₄)	有	57
実験例5	シクロヘキサン (C ₆ H ₁₂)	有	22
比較実験例1	ヘプタン (C ₇ H ₁₆)	有	0.08
比較実験例2	酪酸ブチル (C ₈ H ₁₆ O ₂)	無	測定不能
比較実験例3	N-メチル-2-ピロリドン (C ₅ H ₉ NO)	有	測定不能

10

【 0 0 7 2 】

表 1 に示すように、実験例 1 ～ 5 では、比較実験例 1 ～ 3 に比べて、イオン伝導度の維持率が高くなった。特に、実験例 1 ～ 3 では、イオン伝導度の維持率が特に良好であった。その理由は完全には明らかではないが、実験例 1 ～ 3 で用いたアルカン系化合物は蒸気圧が高いため、乾燥によりアルカン系化合物が除去されやすかったためであると推測される。このように、アルカン系化合物を用いることで、水素化ホウ素化合物のイオン伝導性の低下を抑制可能であることが確認された。

20

【 0 0 7 3 】

一方、比較実験例 1 では、アルカンであるヘプタンを用いているが、イオン伝導度の維持率が低かった。その理由は完全には明らかではないが、ヘプタンの蒸気圧が、実験例 1 ～ 5 で用いたアルカン系化合物の蒸気圧に比べて低いため、乾燥によりヘプタンが十分に除去されなかった可能性が想定される。また、ヘプタンが水素化ホウ素化合物（固体電解質）の構造を変化させてしまった可能性も想定される。

【 0 0 7 4 】

【 実験例 6 ～ 1 0 】

1 0 0 °C のホットプレートによる乾燥の代わりに、1 0 0 °C の真空乾燥を行ったこと以外は、それぞれ、実験例 1 ～ 5 と同様にして評価用の固体電解質を得た。

30

【 0 0 7 5 】

【 評価 】

実験例 6 ～ 1 0 で得られた評価用の固体電解質を用い、上記と同様に、イオン伝導度の維持率を求めた。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 7 6 】

【 表 2 】

	液体	100°Cでの真空乾燥による イオン伝導度の維持率 (%)
実験例6	ペンタン (C ₅ H ₁₂)	110
実験例7	シクロペンタン (C ₅ H ₁₀)	95
実験例8	イソヘキサン (C ₆ H ₁₄)	87
実験例9	ヘキサン (C ₆ H ₁₄)	98
実験例10	シクロヘキサン (C ₆ H ₁₂)	33

40

【 0 0 7 7 】

表 2 と、上述した表 1 とを比べると、実験例 6 ～ 1 0 は、それぞれ実験例 1 ～ 5 に比べてイオン伝導度の維持率が高くなった。このことから、固体電解質に残留するアルカン系化

50

合物の量は少ないことが好ましいことが示唆された。特に、実験例 6 では、イオン伝導度が 100 % を超えた。ペンタンは、蒸気圧が特に高く、さらに、水分との親和性も高いことから、固体電解質に残留していた水分もヘプタンと一緒に揮発したためであると推測される。

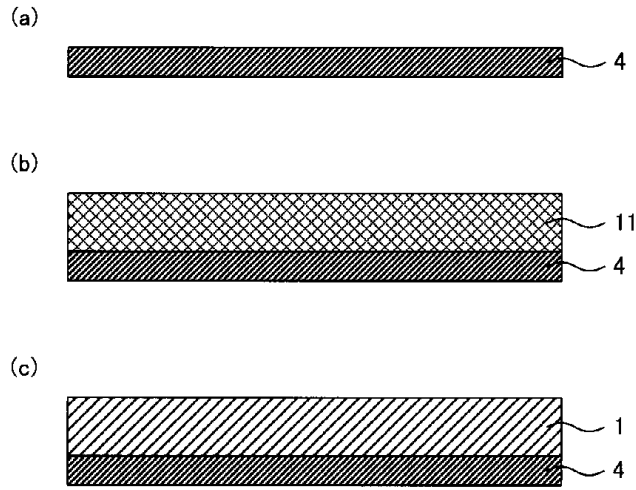
【符号の説明】

【0078】

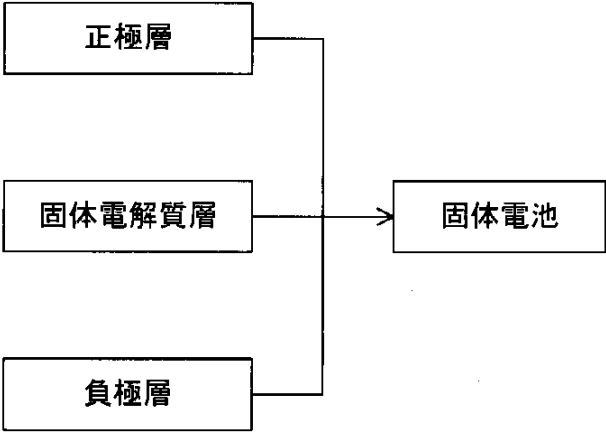
- 1 … 正極層
- 2 … 負極層
- 3 … 固体電解質層
- 4 … 正極集電体
- 5 … 負極集電体
- 6 … 電池ケース
- 10 … 固体電池

【図面】

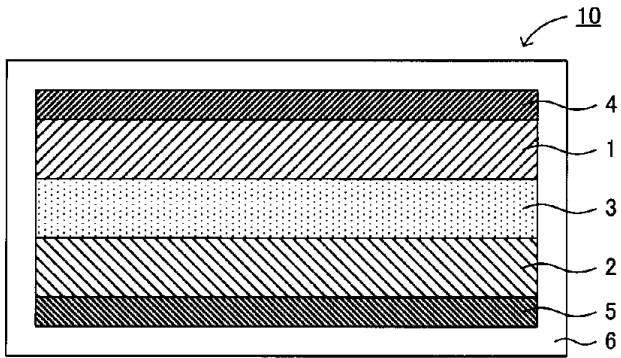
【図 1】



【図 2】



【図 3】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(72)発明者 二井谷 啓太
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 穂積 正人
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) 5H029 AJ06 AK01 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM12
DJ09 EJ03
5H050 AA12 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 CB03 CB07 CB08
CB11 CB12 DA09 EA11