

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年1月16日(16.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/010042 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/067695
- (22) 国際出願日: 2012年7月11日(11.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 加藤 和仁 (KATO, Kazuhito) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 山本 典輝, 外(YAMAMOTO, Noriaki et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目16番10号 オークビル京橋3階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

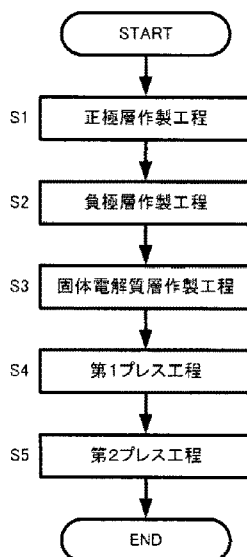
添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体電池の製造方法

[図1]



S1 POSITIVE-ELECTRODE-LAYER PREPARATION STEP
S2 NEGATIVE-ELECTRODE-LAYER PREPARATION STEP
S3 SOLID-ELECTROLYTE-LAYER PREPARATION STEP
S4 FIRST PRESSING STEP
S5 SECOND PRESSING STEP

(57) Abstract: The primary purpose of the present invention is to provide a production method for an all-solid-state battery, said production method with which short-circuiting can be inhibited. The present invention provides a production method for an all-solid-state battery having a positive electrode layer, a negative electrode layer, and a solid electrolyte layer disposed therebetween, said production method including: a step in which the solid electrolyte layer is pressed at a first pressure prior to being disposed between the positive electrode layer and the negative electrode layer; and a step in which, in a state of being disposed between the positive electrode layer and the negative electrode layer, the solid electrolyte layer pressed in the aforementioned step is pressed at a second pressure which is lower than the first pressure.

(57) 要約: 本発明は、短絡を抑制することが可能な全固体電池の製造方法を提供することを主目的とする。本発明は、正極層及び負極層、並びに、正極層と負極層との間に配置された固体電解質層を有する全固体電池を製造する際に、固体電解質層を正極層と負極層との間に配置する前に、固体電解質層を第1の圧力でプレスする工程と、該工程でプレスされた固体電解質層を、正極層と負極層との間に配置した状態で、上記第1の圧力よりも小さい第2の圧力でプレスする工程とを有する、全固体電池の製造方法とする。

明 細 書

発明の名称：全固体電池の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、全固体電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] リチウムイオン二次電池は、従来の二次電池よりもエネルギー密度が高く、高電圧で作動させることができる。そのため、小型軽量化を図りやすい二次電池として携帯電話等の情報機器に使用されており、近年、電気自動車用やハイブリッド自動車用としての需要も高まっている。

[0003] リチウムイオン二次電池は、正極層及び負極層と、これらの間に配置された電解質層とを有し、電解質層に用いられる電解質としては、例えば非水系の液体状や固体状の物質等が知られている。液体状の電解質（以下において、「電解液」という。）が用いられる場合には、電解液が正極層や負極層の内部へと浸透しやすい。そのため、正極層や負極層に含有されている活物質と電解液との界面が形成されやすく、性能を向上させやすい。ところが、広く用いられている電解液は可燃性であるため、安全性を確保するためのシステムを搭載する必要がある。一方、難燃性である固体状の電解質（以下において、「固体電解質」という。）を用いると、上記システムを簡素化できる。それゆえ、固体電解質を含有する層（以下において、「固体電解質層」という。）が備えられる形態のリチウムイオン二次電池（以下において、「全固体電池」ということがある。）の開発が進められている。

[0004] このようなリチウムイオン二次電池に関する技術として、例えば特許文献1には、正極層と負極層との短絡を防止するために、正極層、電解質層、及び、負極層の大きさを非同一とし、各層の大きさを正極層<負極層<電解質層とした単位電池素子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2001-6741号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 全固体電池では、イオン伝導抵抗を低減すること等を目的として、その製造時に、固体電解質層を含む構造体をプレスすることがある。特許文献1に開示されている技術を、固体電解質層を有する全固体電池に適用すると、例えば、固体電解質層よりも小さい正極層の端部や固体電解質層よりも小さい負極層の端部が、固体電解質層の外縁と接触する。固体電解質層よりも小さい正極層と固体電解質層とを接触させた状態でプレスすると、正極層の端部と接触する固体電解質層の外縁の部位に力が集中するため、固体電解質層の外縁が破損し亀裂が発生しやすい。同様に、固体電解質層よりも小さい負極層と固体電解質層とを接触させた状態でプレスすると、負極層の端部と接触する固体電解質層の外縁の部位に力が集中するため、固体電解質層の外縁が破損し亀裂が発生しやすい。このようにして固体電解質層の外縁が破損すると、その破損した部位に正極活物質や負極活物質が進入して対極へと到達し、短絡が生じる虞があった。

[0007] そこで本発明は、短絡を抑制することが可能な全固体電池の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 体積エネルギー密度を向上させること及び抵抗を低減することを目的として固体電解質層の厚さを薄くすると、固体電解質層をその厚さ方向に貫通する孔が形成されやすくなる結果、短絡が生じやすくなる。本発明者は、固体電解質層の厚さを薄くしても短絡を生じ難くする技術について鋭意検討した結果、固体電解質層に孔が存在していても、全固体電池の製造過程でその孔を塞ぐようにプレスすることにより、全固体電池の短絡を抑制できることを知見した。また、生産性を向上させるためには、正極層や負極層の大きさが固体電解質層の大きさと同一であるか否かにかかわらず、同一形態の工程で全固体電池を製造することが好ましい。本発明者は、正極層及び負極層の間

に固体電解質層を配置する前に、固体電解質層を所定の圧力（例えば、製造工程中の最大のプレス圧力。）でプレスし、その後、正極層及び負極層の間に固体電解質層を配置してから、上記所定の圧力よりも小さい圧力でプレスすることにより、固体電解質層の厚さを薄くすること、破損を抑制すること、及び、固体電解質層が孔を有していてもその孔を塞ぐことが可能になることを知見した。本発明は、当該知見に基づいて完成させた。

[0009] 上記課題を解決するために、本発明は以下の手段をとる。すなわち、

本発明は、正極層及び負極層、並びに、正極層と負極層との間に配置された固体電解質層を有する全固体電池を製造する方法であって、固体電解質層を正極層と負極層との間に配置する前に、固体電解質層を第1の圧力でプレスする第1プレス工程と、該第1プレス工程でプレスされた固体電解質層を、正極層と負極層との間に配置した状態で、第1の圧力よりも小さい第2の圧力でプレスする第2プレス工程と、を有する、全固体電池の製造方法である。

[0010] ここに、「固体電解質層を正極層と負極層との間に配置する前に」とは、

（1）固体電解質層と同じ大きさの負極層と固体電解質層とを、それぞれの側面が積層方向に揃うように積層した後であって、且つ、固体電解質層を正極層に接触させる前、（2）固体電解質層と同じ大きさの正極層と固体電解質層とを、それぞれの側面が積層方向に揃うように積層した後であって、且つ、固体電解質層を負極層に接触させる前、又は、（3）固体電解質層を正極層に接触させる前であって、且つ、固体電解質層を負極層に接触させる前（この場合、固体電解質層、正極層、及び、負極層の大きさの大小関係は特に限定されない。）をいう。第1の圧力で固体電解質層をプレスすることにより、固体電解質層の厚さを薄くすることが可能になり、さらに、プレス前の固体電解質層が、その厚さ方向へ貫通する孔を有している場合であっても、その孔を塞ぐことが可能になる。厚さ方向へ貫通する孔を有しない固体電解質層が備えられる形態とすることにより、短絡を抑制することが可能になる。また、固体電解質層を第1の圧力でプレスした後に、固体電解質層を正

極層と負極層との間に配置して、第1の圧力よりも小さい第2の圧力でプレスすることにより、第2プレス工程で固体電解質層が破損する事態を回避することが可能になる。したがって、かかる形態とすることにより、固体電解質層の孔や破損箇所へ侵入した活物質を介して正極層と負極層とが通電する事態を回避することが可能になるので、短絡を抑制することが可能になる。

[0011] また、上記本発明の第1の態様において、固体電解質層に粉末状の固体電解質が含有され、第2プレス工程でプレスされときの固体電解質層は、該固体電解質層に含まれる粉末状の固体電解質の充填率が80%以上であることが好ましい。

[0012] ここに、「固体電解質の充填率が80%以上である」とは、固体電解質層の断面を画像解析することによって特定可能な、粉末状の固体電解質の周囲に存在する空隙を除いて特定される、固体電解質層に占める固体電解質の空間占有率が、80%以上であることをいう。第2プレス工程でプレスが開始されときの固体電解質層における、固体電解質の充填率が80%であることにより、短絡を抑制しやすくなる。

[0013] また、固体電解質層に粉末状の固体電解質が含有されている上記本発明の第1の態様において、粉末状の固体電解質の平均粒径 D_{50} を X 、第2プレス工程後の固体電解質層の厚さを Y とすると、 $X/Y \leq 1/4$ となるように、粉末状の固体電解質の平均粒径 D_{50} 、及び/又は、固体電解質層の厚さを調整することが好ましい。

[0014] ここに、「 $X/Y \leq 1/4$ となるように硫化物固体電解質の平均粒径 D_{50} を調整する」とは、例えば、全固体電池の製造前に固体電解質層の厚さが決められている場合に、平均粒径 D_{50} が $X/Y \leq 1/4$ を満たす粉末状の固体電解質を用いて固体電解質層を作製することをいう。また、「 $X/Y \leq 1/4$ となるように固体電解質層の厚さを調整する」とは、例えば、全固体電池の製造に用いる粉末状の固体電解質の平均粒径 D_{50} が決まっている場合に、固体電解質層の厚さが $X/Y \leq 1/4$ を満たすように、固体電解質層の作製条件やプレス条件を調整することをいう。 $X/Y \leq 1/4$ となるよう

に固体電解質の平均粒径 D_{50} 及び固体電解質層の厚さの何れか一方又は両方を調整することにより、短絡を抑制しやすくなる。

[0015] また、固体電解質層に粉末状の固体電解質が含有されている上記本発明の第1の態様において、固体電解質層にバインダーが含有されていることが好ましい。粉末状の固体電解質とともにバインダーを用いることにより、固体電解質層内に粉末状の固体電解質を均一に配置しやすくなるので、短絡を抑制しやすくなる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、短絡を抑制することが可能な全固体電池の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]本発明の全固体電池の製造方法を説明するフローチャートである。

[図2]本発明の全固体電池の製造方法を説明する図である。

[図3]全固体電池の性能評価結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、図面を参照しつつ、本発明について説明する。なお、以下に示す形態は本発明の例示であり、本発明は以下に示す形態に限定されない。

[0019] 図1は、本発明を説明するフローチャートであり、図2は、本発明の一形態を説明する図である。以下、図1及び図2を参照しつつ、本発明の一形態について説明する。

[0020] 図1に示したように、本発明は、正極層作製工程S1と、負極層作製工程S2と、固体電解質層作製工程S3と、第1プレス工程S4と、第2プレス工程S5と、を有している。

[0021] 正極層作製工程S1は、全固体電池に備えられる正極層を作製する工程である。本発明において、全固体電池に備えられる正極層を作製可能であれば、正極層作製工程S1の形態は特に限定されず、公知の方法によって正極層を作製する工程、とすることができる。正極層作製工程S1は、例えば、無極性溶媒に正極活物質と粉末状の固体電解質とバインダーと導電材とを加え

て混合することにより作製したスラリー状の正極組成物を、正極集電体 5 の表面に、ドクターブレード法等の湿式法で塗工した後、これを乾燥させる過程を経て、正極集電体 5 の表面に正極層 4 を作製する工程、とすることができる。

[0022] 負極層作製工程 S 2 は、全固体電池に備えられる負極層を作製する工程である。本発明において、全固体電池に備えられる負極層を作製可能であれば、負極層作製工程 S 2 の形態は特に限定されず、公知の方法によって負極層を作製する工程、とすることができる。負極層作製工程 S 2 は、例えば、無極性溶媒に負極活物質と粉末状の固体電解質とバインダーとを加えて混合することにより作製したスラリー状の負極組成物を、負極集電体 1 の表面に、ドクターブレード法等の湿式法で塗工した後、これを乾燥させる過程を経て、負極集電体 1 の表面に負極層 2 を作製する工程、とすることができる。

[0023] 固体電解質層作製工程 S 3 は、全固体電池に備えられる固体電解質層を作製する工程である。本発明において、固体電解質層を作製可能であれば、固体電解質層作製工程 S 3 の形態は特に限定されず、公知の方法によって固体電解質層を作製する工程、とすることができる。固体電解質層作製工程 S 3 は、例えば、無極性溶媒に粉末状の固体電解質とバインダーとを加えて混合することにより作製したスラリー状の電解質組成物を、負極層 2 の表面に、ドクターブレード法等の湿式法で塗工した後、これを乾燥させる過程を経て、負極層 2 の表面に固体電解質層 3 を作製する工程、とすることができる。

[0024] 第 1 プレス工程 S 4 は、固体電解質層を正極層と負極層との間に配置する前に、固体電解質層を後述する第 2 プレス工程における第 2 の圧力よりも大きい第 1 の圧力でプレスする工程である。第 1 プレス工程 S 4 は、正極層と負極層との間に配置される前（例えば、正極層及び負極層によって挟まれる前。）の固体電解質層を第 1 の圧力でプレス可能であれば、その形態は特に限定されない。第 1 プレス工程 S 4 は、例えば、負極層 2 の表面に作製された固体電解質層 3 を、粉末状の固体電解質の充填率が 80% 以上となるように、また、粉末状の固体電解質の平均粒径 D₅₀ を X、後述する第 2 プレス

工程後の固体電解質層 3 の厚さを Y とするとき、 $X/Y \leq 1/4$ となるように、第 1 の圧力で負極層 2 と共に固体電解質層 3 をプレスする工程、とすることができる。

本発明において、第 1 の圧力は、固体電解質層が、その厚さ方向へ貫通する孔を有していても、この孔を塞ぐことが可能な圧力であれば、特に限定されない。孔を塞ぎ得る圧力にする観点から、第 1 の圧力の下限値は 200 MPa 以上とすることが好ましい。より好ましい第 1 の圧力の下限値は 400 MPa 以上である。また、第 1 の圧力の上限値は特に限定されないが、固体電解質層と電極層（正極層又は負極層）とを接触させてプレスする場合に電極層の端部から電極層の合剤がはみ出すことを抑制するという観点から、例えば 1000 MPa 以下とすることが好ましい。より好ましい第 1 の圧力の上限値は 800 MPa 以下である。

[0025] 第 2 プレス工程 S 5 は、第 1 プレス工程 S 4 でプレスされた固体電解質層を、正極層作製工程 S 1 で作製した正極層と負極層作製工程 S 2 で作製した負極層との間に配置した状態で、上記第 1 の圧力よりも小さい第 2 の圧力でプレスする工程である。第 2 プレス工程 S 5 は、例えば、第 1 の圧力でプレスされた固体電解質層 3 の、負極層 2 とは反対側に、正極集電体 5 の表面に作製された正極層 4 を配置した状態で、上記第 1 の圧力よりも小さい第 2 の圧力でプレスする工程、とすることができる。

本発明において、第 2 の圧力は、上記第 1 の圧力よりも小さい圧力であれば、特に限定されない。ただし、第 2 プレス工程で固体電解質層に接触させる正極層や負極層と、固体電解質層とを、イオン伝導抵抗を低減可能な程度に密着させる観点から、第 2 の圧力の下限値は 200 MPa 以上とすることが好ましい。より好ましい第 2 の圧力の下限値は 400 MPa 以上である。また、第 2 の圧力は、第 1 の圧力よりも小さければその上限値は特に限定されないが、固体電解質層と電極層（正極層及び負極層）とを接触させてプレスする場合に電極層の端部から電極層の合剤がはみ出すことを抑制するという観点から、例えば 1000 MPa 以下とすることが好ましい。

[0026] 固体電解質層 3 を第 1 の圧力でプレスすることにより、固体電解質層 3 の厚さを薄くすることが可能になり、さらに、プレス前の固体電解質層 3 が、その厚さ方向へ貫通する孔を有している場合であっても、その孔を塞ぐことが可能になる。厚さ方向へ貫通する孔を有しない固体電解質層 3 が備えられる形態とすることにより、短絡を抑制することが可能になる。また、第 1 の圧力でプレスされた固体電解質層 3 は、押し固められている。そのため、固体電解質層 3 よりも大きさが小さい正極層 4 と負極層 2 との間に固体電解質層 3 を配置した状態で、第 2 の圧力でプレスしても、力が集中する固体電解質層 3 の外縁等が破損する事態を回避することが可能になる。したがって、かかる形態とすることにより、固体電解質層 3 の孔や破損箇所へ侵入した活物質を介して正極層 4 と負極層 2 とが通電する事態を回避することが可能になるので、短絡を抑制し得る全固体電池 10 を製造することが可能になる。

[0027] 本発明に関する上記説明では、第 2 プレス工程 S5 でプレスされときの固体電解質層 3 が、該固体電解質層 3 に含まれる粉末状の固体電解質の充填率が 80% 以上となるようにされている形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。粉末状の固体電解質の充填率は、80% 未満とすることも可能である。ただし、短絡を抑制しやすい全固体電池を製造可能な形態にする観点からは、第 2 プレス工程でプレスされるときに、固体電解質層に含まれる粉末状の固体電解質の充填率が 80% 以上となるように、第 1 プレス工程で固体電解質層をプレスしておくことが好ましい。

[0028] また、本発明に関する上記説明では、粉末状の固体電解質の平均粒径 D_{50} を X 、第 2 プレス工程 S5 後の固体電解質層の厚さを Y とするとき、 $X/Y \leq 1/4$ となるように、第 1 プレス工程でプレスする形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。粉末状の固体電解質の平均粒径 D_{50} 及び第 2 プレス工程後の固体電解質層の厚さは、 $X/Y > 1/4$ であっても良い。ただし、短絡を抑制しやすい全固体電池を製造可能な形態にする観点からは、 $X/Y \leq 1/4$ となるように、粉末状の固体電解質の平均粒径 D_{50} 、及び／又は、固体電解質層 3 の厚さを調整することが好ましい。

[0029] また、本発明に関する上記説明では、粉末状の固体電解質と共にバインダーが用いられる形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。本発明は、粉末状の固体電解質が用いられる場合であっても、バインダーを用いない形態とすることも可能である。ただし、短絡を抑制しやすい形態にする観点から、粉末状の固体電解質を用いる場合には、さらにバインダーを用いて固体電解質層を作製することが好ましい。

[0030] 本発明において、固体電解質層に含有させる固体電解質は特に限定されず、全固体電池に使用可能な公知の固体電解質を用いることができる。そのような固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 等の酸化物系非晶質固体電解質、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 Li_3PS_4 等の硫化物系非晶質固体電解質のほか、 LiI 、 Li_3N 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (w は $w < 1$)、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等の結晶質酸化物・酸窒化物や、公知のハロゲン化物等を例示することができる。ただし、固体電池の性能を高めやすい固体電池用電極を製造可能な形態にする等の観点から、固体電解質は硫化物固体電解質を用いることが好ましい。本発明で用いる固体電解質は、結晶質であっても良く、非晶質であっても良く、ガラスセラミックスであっても良い。

[0031] また、本発明において、固体電解質として粉末状の固体電解質を用いる場合、その平均粒径 D_{50} は特に限定されない。ただし、短絡を抑制しやすい形態にする観点から、固体電解質の平均粒径 D_{50} を X とし、固体電解質層の厚さを Y とすると、 $X/Y \leq 1/4$ とすることが好ましい。

[0032] また、上述のように、本発明では、固体電解質層にバインダーを含有させることができ、全固体電池の固体電解質層に使用可能な公知のバインダーを適宜用いることができる。そのようなバインダーとしては、アクリロニトリルブタジエンゴム (NBR)、ブタジエンゴム (BR)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、スチレンブタジエンゴム (SBR) 等を例示することが

できる。ただし、高出力化を図りやすくするために、固体電解質の過度の凝集を防止し且つ均一に分散された固体電解質を有する固体電解質層を形成可能にする等の観点から、固体電解質層にバインダーを含有させる場合、その量は5質量%以下とすることが好ましい。また、例えば、液体に粉末状の固体電解質やバインダーを分散して調整したスラリー状の固体電解質組成物を塗布する過程を経て固体電解質層を作製する場合、粉末状の固体電解質やバインダーを分散させる液体としては、ヘプタン等を例示することができ、無極性溶媒を好ましく用いることができる。固体電解質層における固体電解質の含有量は、質量%で、例えば60%以上、中でも70%以上、特に80%以上であることが好ましい。固体電解質層の厚さは、電池の構成によって大きく異なるが、例えば、5 μm 以上30 μm 以下とすることができ。

[0033] また、正極層に含有させる正極活物質としては、全固体電池で使用可能な正極活物質を適宜用いることができる。そのような正極活物質としては、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) やニッケル酸リチウム (LiNiO_2) 等の層状活物質のほか、オリビン型リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) 等のオリビン型活物質や、スピネル型マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4) 等のスピネル型活物質等を例示することができる。正極活物質の形状は、例えば粒子状等とすることができ。正極活物質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば1 nm 以上100 μm 以下であることが好ましく、10 nm 以上30 μm 以下であることがより好ましい。また、正極層における正極活物質の含有量は、特に限定されず、質量%で、例えば40%以上99%以下とすることができる。

[0034] また、本発明では、固体電解質層のみならず、正極層にも、必要に応じて、全固体電池に使用可能な公知の固体電解質を含有させることができる。そのような固体電解質としては、固体電解質層に含有させることが可能な上記固体電解質を例示することができる。正極層に固体電解質を含有させる場合、正極活物質と固体電解質との混合比率は、特に限定されない。

[0035] 正極層に硫化物固体電解質を含有させる場合、正極活物質と硫化物固体電

解質との界面に高抵抗層が形成され難くすることにより、電池抵抗の増加を防止しやすい形態にする観点から、正極活物質は、イオン伝導性酸化物で被覆されていることが好ましい。正極活物質を被覆するリチウムイオン伝導性酸化物としては、例えば、一般式 Li_xAO_y (Aは、B、C、Al、Si、P、S、Ti、Zr、Nb、Mo、Ta又はWであり、x及びyは正の数である。) で表される酸化物を挙げることができる。具体的には、 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 等を例示することができる。また、リチウムイオン伝導性酸化物は、複合酸化物であっても良い。正極活物質を被覆する複合酸化物としては、上記リチウムイオン伝導性酸化物の任意の組み合わせを採用することができ、例えば、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 等を挙げることができる。また、正極活物質の表面をイオン伝導性酸化物で被覆する場合、イオン伝導性酸化物は、正極活物質の少なくとも一部を被覆してれば良く、正極活物質の全面を被覆していても良い。また、正極活物質を被覆するイオン伝導性酸化物の厚さは、例えば、0.1 nm以上100 nm以下であることが好ましく、1 nm以上20 nm以下であることがより好ましい。なお、イオン伝導性酸化物の厚さは、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM) 等を用いて測定することができる。

[0036] また、正極層には、全固体電池の正極層に含有させることが可能な公知のバインダーを用いることができる。そのようなバインダーとしては、固体電解質層に含有させることが可能な上記バインダー等を例示することができる。

[0037] さらに、正極層には、導電性を向上させる導電材が含有されていてもよい。正極層に含有させることが可能な導電材としては、気相成長炭素繊維、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック (KB)、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノファイバー (CNF) 等の炭素材料のほか

、全固体電池の使用時の環境に耐えることが可能な金属材料を例示することができる。また、例えば、正極活物質、固体電解質、及び、バインダー等を液体に分散して調整したスラリー状の正極組成物を用いて正極層を作製する場合、使用可能な液体としてはヘプタン等を例示することができ、無極性溶媒を好ましく用いることができる。正極層の作製方法は特に限定されず、例えば正極組成物を用いる正極層の作製方法としては、ドクターブレード法、ダイコート法、グラビア法等の湿式法を挙げることができる。また、正極層の厚さは、例えば $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、全固体電池の性能を高めやすくするために、正極層はプレスする過程を経て作製されることが好ましい。本発明において、正極層をプレスする際の圧力は 400 MPa 程度とすることができる。

[0038] また、負極層に含有させる負極活物質としては、全固体電池で使用可能な公知の負極活物質を適宜用いることができる。そのような負極活物質としては、例えば、カーボン活物質、酸化物活物質、及び、金属活物質等を挙げることができる。カーボン活物質は、炭素を含有していれば特に限定されず、例えば天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、高配向性グラファイト (HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げることができる。酸化物活物質としては、例えば Nb_2O_5 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SiO 等を挙げることができる。金属活物質としては、例えば In 、 Al 、 Si 、及び、 Sn 等を挙げることができる。また、負極活物質として、リチウム含有金属活物質を用いても良い。リチウム含有金属活物質としては、少なくとも Li を含有する活物質であれば特に限定されず、 Li 金属であっても良く、 Li 合金であっても良い。 Li 合金としては、例えば、 Li と、 In 、 Al 、 Si 、及び、 Sn の少なくとも一種とを含有する合金を挙げることができる。負極活物質の形状は、例えば粒子状等にすることができる。負極活物質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば 1 nm 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 10 nm 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、負

極層における負極活物質の含有量は、特に限定されず、質量％で、例えば40％以上99％以下とすることができる。

[0039] さらに、負極層には、固体電解質を含有させることができ、負極活物質や固体電解質を結着させるバインダーや導電性を向上させる導電材が含有されていても良い。負極層に固体電解質を含有させる場合、負極活物質と硫化物固体電解質との混合比率は特に限定されない。負極層に含有させることが可能な固体電解質、バインダー、及び、導電材としては、正極層に含有させることが可能な上記固体電解質、バインダー、及び、導電材等を例示することができる。また、例えば、液体に上記負極活物質等を分散して調整したスラリー状の負極組成物を用いて負極層を作製する場合、負極活物質等を分散させる液体としては、ヘプタン等を例示することができる、無極性溶媒を好ましく用いることができる。負極層の作製方法は特に限定されず、例えば正極層の作製方法と同様の方法によって、負極層を作製することができる。また、負極層の厚さは、例えば0.1 μm 以上1 mm以下であることが好ましく、1 μm 以上100 μm 以下であることがより好ましい。また、全固体電池の性能を高めやすくするために、負極層はプレスする過程を経て作製されることが好ましい。本発明において、負極層をプレスする際の圧力は200 MPa以上とすることが好ましく、400 MPa程度とすることより好ましい。

[0040] また、正極層に接続されている正極集電体、及び、負極層に接続されている負極集電体は、全固体電池の集電体として使用可能な公知の金属を適宜用いることができる。そのような金属としては、Cu、Ni、Al、V、Au、Pt、Mg、Fe、Ti、Co、Cr、Zn、Ge、Inからなる群から選択される一又は二以上の元素を含む金属材料を例示することができる。

[0041] また、本発明によって製造される全固体電池を包む外装体としては、全固体電池で使用可能な公知のラミネートフィルム等を用いることができる。そのようなラミネートフィルムとしては、樹脂製のラミネートフィルムや、樹脂製のラミネートフィルムに金属を蒸着させたフィルム等を例示することができる。

[0042] 本発明に関する上記説明では、正極層作製工程 S 1 の後に負極層作製工程 S 2 を有する形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。本発明は、負極層作製工程の後に正極層作製工程を有する形態であっても良い。

[0043] また、本発明に関する上記説明では、全固体電池がリチウムイオン二次電池である形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。本発明によって製造される全固体電池は、正極層と負極層との間を、リチウムイオン以外のイオンが移動する形態であっても良い。そのようなイオンとしては、ナトリウムイオンやマグネシウムイオン等を例示することができる。リチウムイオン以外のイオンが移動する形態とする場合、正極活物質、固体電解質、及び、負極活物質は、移動するイオンに応じて適宜選択すれば良い。

実施例

[0044] <試料作製>

[実施例 1]

1) 正極層

重量比で、正極活物質 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) : 固体電解質 ($75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ 。以下において同じ。) : 導電材 (気相成長炭素繊維、昭和電工株式会社製) : バインダー (ブチレンゴム、JSR株式会社製。以下において同じ。) = 100 : 33.5 : 3 : 1.5 となるように、正極活物質、固体電解質、導電材、及び、バインダーを秤量し、これらを混合することにより、正極合剤を作製した。

不活性ガス (アルゴンガス。以下において同じ。) 中で、正極合剤と溶媒 (ヘプタン、関東化学株式会社製。以下において同じ。) とを混合することにより、スラリー状の正極組成物を作製した。そして、この正極組成物を、ドクターブレード法によって正極集電体 (アルミニウム箔) 上に塗工した後、これを乾燥させる過程を経て、正極集電体上に正極層を作製した。

2) 負極層

重量比で、負極活物質 (天然黒鉛) : 固体電解質 : バインダー = 100 : 73 : 1.1 となるように、負極活物質、固体電解質、及び、バインダーを

秤量し、これらを混合することにより、負極合剤を作製した。

不活性ガス中で、負極合剤と溶媒とを混合することにより、スラリー状の負極組成物を作製した。そして、この負極組成物を、ドクターブレード法によって負極集電体（銅箔）上に塗工した後、これを乾燥させる過程を経て、負極集電体上に負極層を作製した。

3) 固体電解質層

重量比で、固体電解質：バインダー＝１００：１となるように、固体電解質及びバインダーを秤量し、これらを混合することにより、電解質材料を作製した。なお、固体電解質としては、平均粒径 $D_{50}=2.5\mu\text{m}$ の粒子状の固体電解質を用いた。

不活性ガス中で、電解質材料と溶媒とを混合することにより、スラリー状の電解質組成物を作製した。そして、この電解質組成物を、ドクターブレード法によって基材（アルミニウム箔）上に塗工した後、これを乾燥させる過程を経て、固体電解質層を基材上に作製した。

4) 全固体電池作製

不活性ガス中で、負極層及び固体電解質層を 1.33cm^2 の大きさに打ち抜き、負極層と固体電解質層とを接触させるように重ね合せた状態で 441MPa の圧力でプレスした後、固体電解質層に接触していた基材を剥離することにより、固体電解質層を負極層の表面に配置（転写）した。この時の固体電解質層は、固体電解質の充填率が８０％であった。次いで、正極層を 1cm^2 の大きさに打ち抜き、負極層の表面に配置されている固体電解質層と正極層とを接触させるように積層した状態で 421MPa の圧力でプレスすることにより、全固体電池（実施例１の全固体電池）を作製した。実施例１の全固体電池に備えられている固体電解質層の厚さは、 $20\mu\text{m}$ であった。

[0045] [実施例２]

作製した全固体電池に厚さ $10\mu\text{m}$ の固体電解質層が備えられるようにしたほかは、実施例１の全固体電池と同様の条件で、実施例２の全固体電池を作製した。実施例２の全固体電池も、正極層と接触させる前の固体電解質層

は、固体電解質の充填率が80%であった。

[0046] [実施例3]

電解質組成物を、ドクターブレード法によって、負極集電体上に作製した負極層の表面に塗工した後、これを乾燥させる過程を経て、負極層の表面に固体電解質層を作製したほかは、実施例1の全固体電池と同様の条件で、実施例3の全固体電池を作製した。実施例3の全固体電池も、正極層と接触させる前の固体電解質層は、固体電解質の充填率が80%であった。

[0047] [比較例]

不活性ガス中で、負極層及び固体電解質層を 1 cm^2 の大きさに打ち抜き、負極層と固体電解質層とを接触させるように重ね合せた状態で98 MPaの圧力でプレスした後、固体電解質層に接触していた基材を剥離することにより、固体電解質層を負極層の表面に配置（転写）した。この時の固体電解質層は、固体電解質の充填率が67%であった。次いで、正極層を 1 cm^2 の大きさに打ち抜き、負極層の表面に配置されている固体電解質層と正極層とを接触させるように積層した状態で421 MPaの圧力でプレスすることにより、比較例の全固体電池を作製した。比較例の全固体電池に備えられている固体電解質層の厚さは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0048] <性能評価>

実施例1の全固体電池、実施例2の全固体電池、実施例3の全固体電池（以下において、これらをまとめて「実施例の全固体電池」ということがある。）、及び、比較例の全固体電池を不活性ガス中で44.1 MPaの圧力でプレスした後、密閉容器に入れて電池の性能を評価した。電池の性能評価は、それぞれの全固体電池を4.2 Vから2.5 Vの電圧範囲で、0.1 Cレートで定電流定電圧（定電圧終了条件：1/200 C）の1サイクル充放電を行った後、4.2 Vまで0.1 Cレートで定電流定電圧充電を行い、24時間に亘って放置した後の電圧が維持されているか否かを調べることにより行った。

[0049] <結果>

性能評価結果を図3に示す。図3に示したように、実施例の全固体電池はすべて電圧が4.2 Vであり、電圧が維持されたが、比較例の全固体電池は電圧が0 Vであり、電圧を維持することができなかった。すなわち、固体電解質層の厚さを実施例の全固体電池よりも厚くしても、固体電解質層を正極層と負極層との間に配置する前に、固体電解質層を製造工程の最大圧力でプレスしていない比較例の全固体電池は電池内部短絡が発生した。これに対し、固体電解質層を正極層と負極層との間に配置する前に、固体電解質層を製造工程の最大圧力でプレスした実施例の全固体電池は、短絡を防止することができた。この結果から、本発明によれば、抵抗低減のために固体電解質層の厚さを薄くしても、短絡を防止することが可能になることが示された。

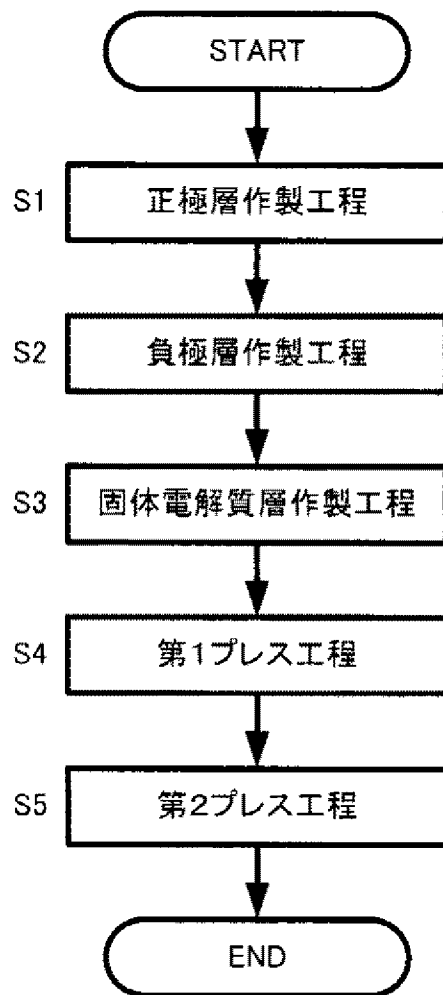
符号の説明

- [0050] 1…負極集電体
 2…負極層
 3…固体電解質層
 4…正極層
 5…正極集電体
 10…全固体電池

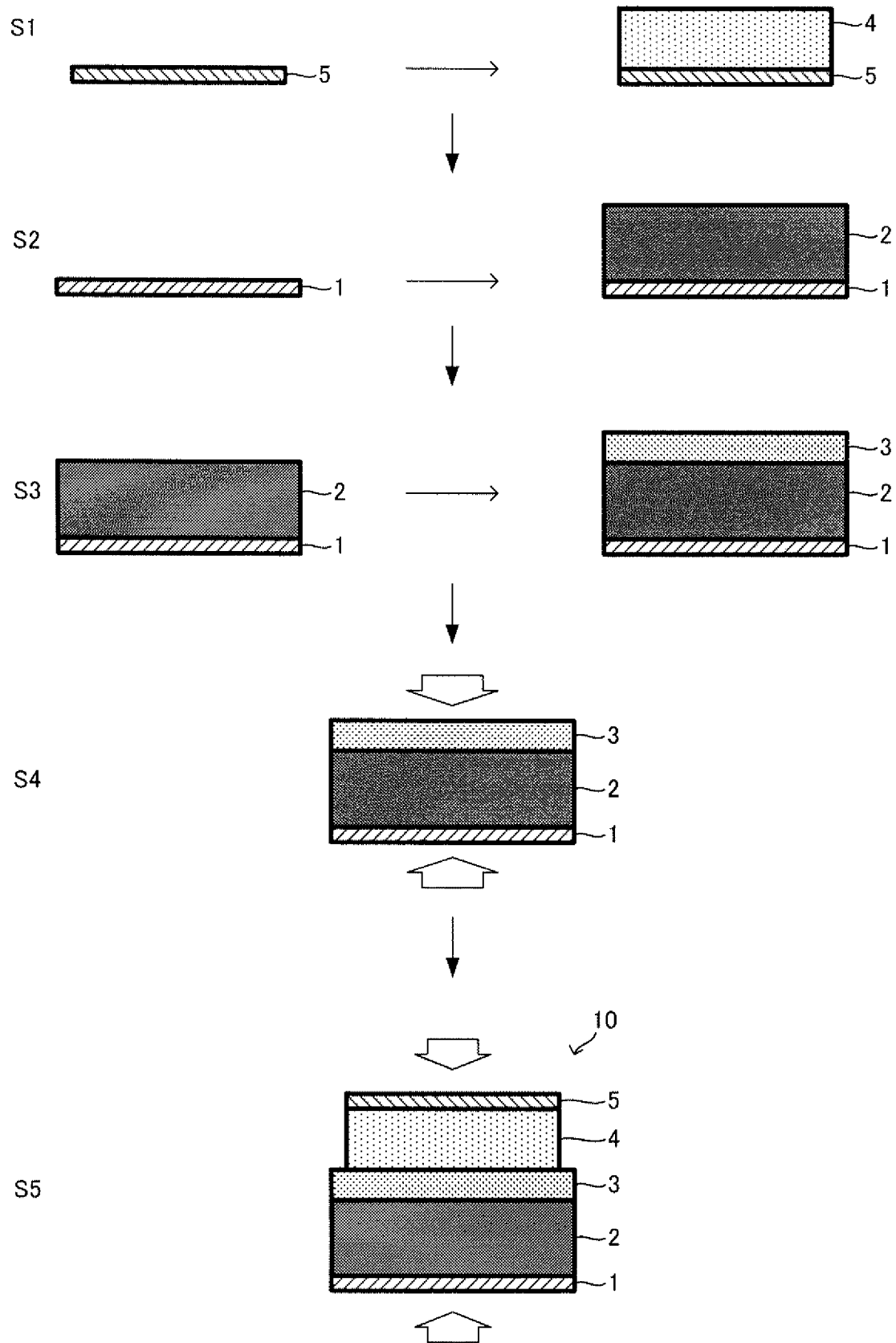
請求の範囲

- [請求項1] 正極層及び負極層、並びに、前記正極層と前記負極層との間に配置された固体電解質層を有する全固体電池を製造する方法であって、
- 固体電解質層を正極層と負極層との間に配置する前に、固体電解質層を第1の圧力でプレスする、第1プレス工程と、
- 前記第1プレス工程でプレスされた固体電解質層を、正極層と負極層との間に配置した状態で、前記第1の圧力よりも小さい第2の圧力でプレスする、第2プレス工程と、
- を有する、全固体電池の製造方法。
- [請求項2] 前記固体電解質層に粉末状の固体電解質が含有され、
- 前記第2プレス工程でプレスされるときの前記固体電解質層は、該固体電解質層に含まれる前記粉末状の固体電解質の充填率が80%以上である、請求項1に記載の全固体電池の製造方法。
- [請求項3] 前記粉末状の固体電解質の平均粒径 D_{50} を X 、前記第2プレス工程後の前記固体電解質層の厚さを Y とすると、 $X/Y \leq 1/4$ となるように、前記粉末状の固体電解質の平均粒径 D_{50} 、及び／又は、前記固体電解質層の厚さを調整する、請求項2に記載の全固体電池の製造方法。
- [請求項4] 前記固体電解質層にバインダーが含有されている、請求項2又は3に記載の全固体電池の製造方法。

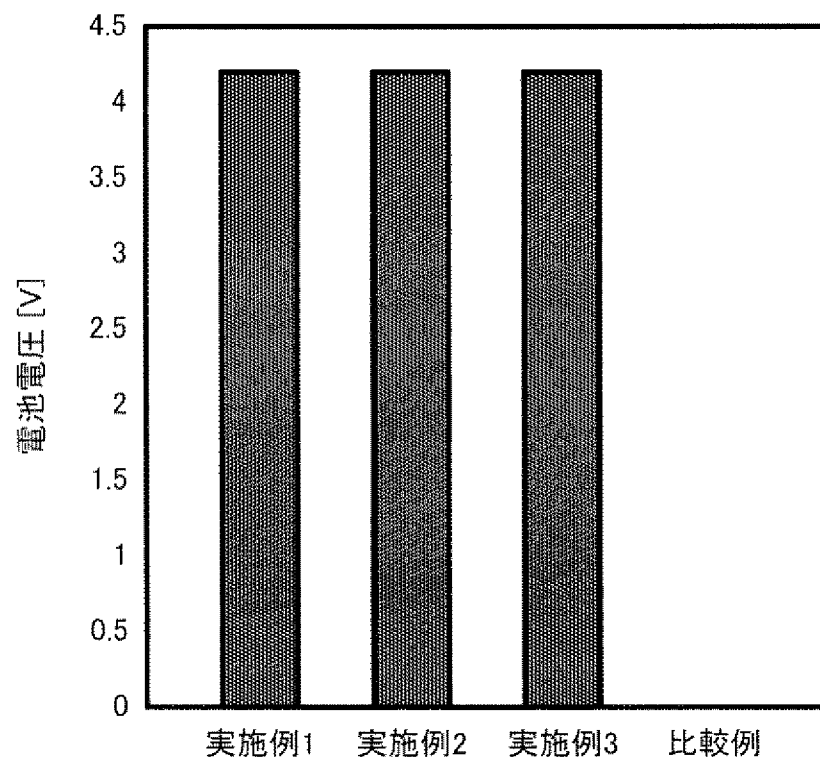
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067695

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01) i, H01M4/04(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, H01M4/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2012

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2012 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2010-282815 A (Osaka Prefecture University), 16 December 2010 (16.12.2010), paragraphs [0001], [0033], [0035], [0055] (Family: none)	1, 3 2, 4
X Y	JP 2009-193802 A (Toyota Motor Corp.), 27 August 2009 (27.08.2009), paragraphs [0001], [0054], [0055], [0066], [0082] (Family: none)	1, 3 2, 4
Y	JP 2011-060649 A (Toyota Motor Corp.), 24 March 2011 (24.03.2011), paragraphs [0068], [0104]; fig. 7 & US 2011/0065007 A1 & CN 102024932 A	2



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 October, 2012 (09.10.12)Date of mailing of the international search report
23 October, 2012 (23.10.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/067695

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-150817 A (Ohara Inc.), 04 August 2011 (04.08.2011), paragraph [0044]; table 1 (Family: none)	4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. H01M10/0562 (2010. 01) i, H01M4/04 (2006. 01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2010-282815 A（公立大学法人大阪府立大学）2010. 12. 16, 【0 0 0 1】、【0 0 3 3】、【0 0 3 5】、【0 0 5 5】等（ファミリーなし）	1, 3 2, 4
X Y	JP 2009-193802 A（トヨタ自動車株式会社）2009. 08. 27, 【0 0 0 1】、【0 0 5 4】、【0 0 5 5】、【0 0 6 6】、【0 0 8 2】（ファミリーなし）	1, 3 2, 4

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
0 9 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日
2 3 . 1 0 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）	4 X	3 1 2 2
井上 能宏		
電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-060649 A (トヨタ自動車株式会社) 2011. 03. 24, 【0068】、【0104】、図7等 & US 2011/0065007 A1 & CN 102024932 A	2
Y	JP 2011-150817 A (株式会社オハラ) 2011. 08. 04, 【0044】、表1 (ファミリーなし)	4