

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6256451号
(P6256451)

(45) 発行日 平成30年1月10日(2018.1.10)

(24) 登録日 平成29年12月15日(2017.12.15)

(51) Int. Cl.	F 1
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2015-206295 (P2015-206295)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成27年10月20日(2015.10.20)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2016-157676 (P2016-157676A)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(43) 公開日	平成28年9月1日(2016.9.1)		
審査請求日	平成29年1月25日(2017.1.25)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
(31) 優先権主張番号	特願2015-34927 (P2015-34927)	(74) 代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
(32) 優先日	平成27年2月25日(2015.2.25)	(72) 発明者	杉浦 功一 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	吉田 怜 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】 全固体電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、前記正極層および前記負極層の間に形成され、第一硫化物固体電解質材料を含有する固体電解質層とを有する全固体電池であって、

前記固体電解質層のイオン抵抗に対する前記全固体電池全体のイオン抵抗の比率が3.8以下であり、前記固体電解質層のイオン抵抗が $7.6 \cdot \text{cm}^2$ 以上、 $16 \cdot \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする全固体電池。

【請求項2】

前記正極層および前記負極層の少なくとも一方が、第二硫化物固体電解質材料をさらに含有することを特徴とする請求項1に記載の全固体電池。

10

【請求項3】

前記第一硫化物固体電解質材料と、前記第二硫化物固体電解質材料とが異なる材料であることを特徴とする請求項2に記載の全固体電池。

【請求項4】

前記第二硫化物固体電解質材料のイオン伝導度が、前記第一硫化物固体電解質材料のイオン伝導度よりも大きいことを特徴とする請求項2または請求項3に記載の全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、電池性能および安全性の両立を図った全固体電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として優れた電池の開発が重要視されている。また、情報関連機器や通信関連機器以外の分野では、例えば自動車産業界において、電気自動車やハイブリッド自動車に用いられる電池としてリチウムイオン電池の開発が進められている。

【0003】

現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。さらに、全固体電池の中でも、硫化物固体電解質材料を用いた全固体電池は、 Li イオン伝導性が優れるという利点を有している。

10

【0004】

例えば、特許文献1には、 Li_2S 、 P_2S_5 等の硫化物および LiI を混合し加熱することにより得られるガラスセラミックスの硫化物固体電解質材料を用いた固体電池が開示されている。

【0005】

また、固体電池の電池性能を向上させる技術として、特許文献2には、材料の異なる2層の固体電解質層を形成することで、電池のサイクル特性を向上させる技術が開示されている。さらに、特許文献3には、正極層、結晶質の結晶電解質層、ガラス質のガラス電解質層および負極層をこの順に積層させることで、電池の層間密着性を向上させる技術が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2014-130733号公報

【特許文献2】特開2001-351615号公報

【特許文献3】特開2014-216131号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

全固体電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されていないため、安全性が高いことが知られている。ところが、全固体電池であっても、例えば釘刺し試験のような過酷な試験を行うと、ジュール発熱により、電池（例えば、ラミネートの外装体の樹脂）から発煙する場合がある。一方で、ジュール発熱を抑制するために、例えば電池のイオン抵抗を高くすると、電池性能が低下する。したがって、全固体電池においては、電池性能および安全性の両立を図ることが困難であるという問題がある。

【0008】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、電池性能および安全性の両立を図った全固体電池を提供することを主目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記目的を達成するために、本発明においては、正極活物質を含有する正極層と、負極活物質を含有する負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成され、第一硫化物固体電解質材料を含有する固体電解質層とを有する全固体電池であって、上記固体電解質層のイオン抵抗に対する上記全固体電池全体のイオン抵抗の比率が3.8以下であり、上記固体電解質層のイオン抵抗が $7.6 \cdot cm^2$ 以上、 $16 \cdot cm^2$ 以下であることを特徴とする全固体電池を提供する。

50

【0010】

本発明によれば、固体電解質層のイオン抵抗と全固体電池全体のイオン抵抗とが、上述した関係を有することにより、電池性能および安全性の両立を図った全固体電池とすることができる。

【0011】

上記発明においては、上記正極層および上記負極層の少なくとも一方が、第二硫化物固体電解質材料をさらに含有することが好ましい。

【0012】

上記発明においては、上記第一硫化物固体電解質材料と、上記第二硫化物固体電解質材料とが異なる材料であることが好ましい。

10

【0013】

上記発明においては、上記第二硫化物固体電解質材料のイオン伝導度が、上記第一硫化物固体電解質材料のイオン伝導度よりも大きいことが好ましい。

【発明の効果】

【0014】

本発明の全固体電池は、電池性能および安全性の両立を図ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の全固体電池の一例を示す概略断面図である。

20

【図2】実施例1～3および比較例1～3の全固体電池の固体電解質層のイオン抵抗、反応抵抗および拡散抵抗について示すグラフである。

【図3】実施例1、実施例3および比較例1の釘刺し試験による放電挙動および温度変化を示すグラフである。

【図4】実施例1～3および比較例1～4における釘刺し試験の温度上昇量（K）の結果を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明の全固体電池について、詳細を説明する。

図1は本発明の全固体電池の一例を示す概略断面図である。図1に示す全固体電池10は、正極活物質11を含有する正極層1と、負極活物質12を含有する負極層2と、正極層1および負極層2の間に形成され、硫化物固体電解質材料13を含有する固体電解質層3とを有する。また、全固体電池10は、通常、正極層1の集電を行なう正極集電体4と負極層2の集電を行なう負極集電体5とを有する。また、全固体電池10は、固体電解質層3のイオン抵抗に対する全固体電池10全体のイオン抵抗の比率が3.8以下であり、固体電解質層3のイオン抵抗が $7.6 \cdot \text{cm}^2$ 以上、 $16 \cdot \text{cm}^2$ 以下であることを特徴とする。

30

【0017】

本発明によれば、固体電解質層のイオン抵抗と全固体電池全体のイオン抵抗とが、上述した関係を有することにより、電池性能および安全性の両立を図った全固体電池とすることができる。

40

【0018】

従来、全固体電池は液系電池よりも安全であると認識されている。一方で、電池の内部抵抗が低くなり、電池が高性能化している場合、全固体電池の安定性が必ずしも高いといえない場合がある。安全性試験で最も厳しい試験として釘刺し試験があるが、例えば、高性能の全固体電池を満充電の状態で行刺し試験を実施した場合、ジュール発熱により釘周辺温度が例えば250を超え、電池（例えば、ラミネートの外装体の樹脂）から発煙する場合がある。

【0019】

ジュール発熱は、導体に電流を流したときに生じる発熱であり、下記式で表わされる。

50

$$Q = I \cdot V \cdot t = V / R \cdot V \cdot t = V^2 / R \cdot t$$

(式中、Qはジュール発熱(J)、Iは電流(A)、Vは電圧(V)、Rは抵抗()、tは秒である。)

ジュール発熱は、電子(イオン)の流れる量(電流)および電圧で決まり、電池において実際に上昇する温度は、ジュール発熱および熱容量で決まる。電流は、電圧/抵抗(イオン抵抗)から算出される。すなわち、ジュール発熱を抑制するためには、全固体電池のイオン抵抗を大きくすることが望まれる。一方で、全固体電池のイオン抵抗を大きくすると、電池性能(容量性能および出力性能)が低下するという問題がある。したがって、全固体電池においては、電池性能および安全性の両立を図ることが困難であるという問題がある。

10

【0020】

本発明者らは、電池性能および安全性の両立を図るべく鋭意研究を行なった結果、固体電解質層のイオン抵抗と、全固体電池全体のイオン抵抗とのバランスに着目することで、両者の両立を図ることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0021】

全固体電池におけるイオン抵抗の要素としては、固体電解質層のイオン抵抗(直流抵抗)と、固体電解質層および電極層(正極層もしくは負極層)の間のイオン抵抗(界面抵抗)と、電極層のイオン抵抗(拡散抵抗)との3つの要素が挙げられる。このうち、界面抵抗および拡散抵抗は、全固体電池のSOC(State of charge)や放電レートへの依存性が大きい。これに対して、固体電解質層のイオン抵抗は、他の要素に比べて、SOCや放電レートへの依存性が小さいため、全固体電池を高SOC、高レート放電下においても、安定してジュール発熱を抑制する抵抗となり得るのである。本発明においては、故意に、固体電解質層のイオン抵抗を上げ(7.6 \cdot cm²以上)、さらに、そのイオン抵抗の割合を高めることで、安全性の高い全固体電池とすることができる。

20

【0022】

なお、従来、全固体電池は液系電池よりも安全であると認識されている。また、一般的に、全固体電池は液系電池に比べて電池性能が低い。そのため、全固体電池の安全性に対する検討が十分に行われていないのが現状である。一方で、全固体電池の電池性能は、日々向上していることから、安全性に関する検討が必要となる。

【0023】

以下、本発明の全固体電池の構成について説明する。

30

【0024】

1. イオン抵抗の比率

本発明の全固体電池は、固体電解質層のイオン抵抗(A)に対する全固体電池全体のイオン抵抗(B)の比率、すなわちB/Aが3.8以下であることを特徴とする。B/Aは、3.8以下であれば良く、3.0以下であることがより好ましく、1.9以下であることがさらに好ましい。また、B/Aは、例えば、1.25以上である。B/Aが大きすぎると安全性を十分に確保することが困難となる可能性があるからである。

固体電解質層のイオン抵抗は、交流インピーダンス法により直流抵抗として測定することができる。また、全固体電池全体のイオン抵抗は、固体電解質層のイオン抵抗、反応抵抗および拡散抵抗の和であり、DC-IR測定により求めることができる。なお、DC-IR測定により得られる抵抗値は、イオン抵抗および電子抵抗の両方を含む値であるが、通常、電子抵抗の割合は極めて小さい(1%程度)であるため、イオン抵抗の値と見なすことができる。

40

【0025】

上記B/Aは、固体電解質層のイオン抵抗を基準とした値であるが、その逆数であるA/Bは、全固体電池全体のイオン抵抗を基準とした値となる。A/Bは、0.26以上であれば良く、0.33以上であることがより好ましく、0.53以上であることがさらに好ましい。また、A/Bは、例えば、0.8以下である。

【0026】

50

固体電解質層のイオン抵抗 (A) は、通常、 $7.6 \cdot \text{cm}^2$ 以上である。また、固体電解質層のイオン抵抗は、通常、 $16 \cdot \text{cm}^2$ 以下である。全固体電池全体のイオン抵抗 (B) は、例えば $10 \cdot \text{cm}^2$ 以上であり、 $15 \cdot \text{cm}^2$ 以上であっても良い。また、全固体電池全体のイオン抵抗 (B) は、例えば $40 \cdot \text{cm}^2$ 以下であり、 $20 \cdot \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

【0027】

なお、全固体電池全体のイオン抵抗 (B) および固体電解質層のイオン抵抗 (A) の差分 (B - A) は、界面抵抗 (反応抵抗) および拡散抵抗の合計に該当する。

【0028】

本発明の全固体電池においては、A および B が上述した関係を有するように、各層のイオン抵抗の調整がされる。各層のイオン抵抗の調整は、硫化物固体電解質材料の種類 (組成、物性)、割合、および、各層の厚さの選択等により行なうことができる。

10

【0029】

2. 固体電解質層

本発明における固体電解質層は、正極層および負極層の間に形成され、第一硫化物固体電解質材料を含有するものである。なお、固体電解質層に含まれる硫化物固体電解質材料を、便宜的に、第一硫化物固体電解質材料と称する。

【0030】

硫化物固体電解質材料としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{B}_2\text{S}_3 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Z}_m\text{S}_n$ (ただし、m、n は正の数。Z は、Ge、Zn、Ga のいずれか。)、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_x\text{MO}_y$ (ただし、x、y は正の数。M は、P、Si、Ge、B、Al、Ga、In のいずれか。) 等が挙げられる。なお、上記「 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 Li_2S および P_2S_5 を含む原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質材料を意味し、他の記載についても同様である。特に、硫化物固体電解質材料は、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を主成分とする材料であることが好ましい。さらに、硫化物固体電解質材料は、ハロゲン (F、Cl、Br、I) を含有していることが好ましい。

20

30

【0031】

また、硫化物固体電解質材料が $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系である場合、 Li_2S および P_2S_5 の割合は、モル比で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 50 : 50 \sim 100 : 0$ の範囲内であることが好ましく、中でも $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 70 : 30 \sim 80 : 20$ であることが好ましい。

【0032】

また、硫化物固体電解質材料は、硫化物ガラスであっても良く、結晶化硫化物ガラスであっても良く、固相法により得られる結晶質材料であっても良い。なお、硫化物ガラスは、例えば原料組成物に対してメカニカルミリング (ボールミル等) を行うことにより得ることができる。また、結晶化硫化物ガラスは、例えば硫化物ガラスを結晶化温度以上の温度で熱処理を行うことにより得ることができる。また、硫化物固体電解質材料の常温 (25) における Li イオン伝導度は、例えば、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。 Li イオン伝導度は交流インピーダンス法により測定することができる。

40

【0033】

本発明における硫化物固体電解質材料の形状としては、例えば真球状、楕円球状等の粒子形状、薄膜形状等が挙げられる。硫化物固体電解質材料が粒子形状である場合、その平均粒径 (D_{50}) は、特に限定されるものではないが、 $40 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい

50

。正極層内の充填率向上を図りやすくなるからである。一方、平均粒径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。なお、平均粒径は、例えば、粒度分布計により決定できる。

【0034】

固体電解質層における硫化物固体電解質材料の含有量は、例えば、10重量%~100重量%の範囲内であることが好ましく、50重量%~100重量%の範囲内であることがより好ましい。

【0035】

固体電解質層は、上述した材料の他にも、必要に応じてアクリレートブタジエンゴム (ABR)、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) 等のフッ素含有結着材等を含有していても良い。固体電解質層の厚さは、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.1\mu\text{m}$ ~ $300\mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

【0036】

3. 正極層

本発明における正極層は、少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。

【0037】

正極活物質の種類は、全固体電池の種類に応じて適宜選択され、例えば、酸化物活物質、硫化物活物質等が挙げられる。酸化物活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の岩塩層状活物質、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 等のオリビン型活物質、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$ 等のSi含有活物質等が挙げられる。また上記以外の酸化物活物質としては、例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ が挙げられる。

【0038】

正極活物質の形状は、例えば粒子状、薄膜状等が挙げられる。正極活物質が粒子状である場合、その平均粒径 (D_{50}) は、例えば、 1nm ~ $100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、中でも 10nm ~ $30\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。正極活物質の平均粒径が小さすぎると、取り扱い性が悪くなる可能性があるからであり、一方、平均粒径が大きすぎると、平坦な正極層を得るのが困難になる場合があるからである。

【0039】

正極層における正極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、40重量%~99重量%の範囲内であることが好ましい。

【0040】

正極層は、正極活物質の他に、第二硫化物固体電解質材料を含有することが好ましい。なお、電極層に含まれる硫化物固体電解質材料を、便宜的に、第二硫化物固体電解質材料と称する。第二硫化物固体電解質材料の具体例については、上述した第一硫化物固体電解質材料と同様であるので、ここでの記載は省略する。本発明において、第一硫化物固体電解質材料と、第二硫化物固体電解質材料とは、同じ材料であっても良く、異なる材料であっても良い。

【0041】

ここで、「異なる材料」とは、化学的特徴が異なる場合、物理的特徴が異なる場合、物性的に異なる場合の少なくともいずれかの場合をいう。化学的特徴に異なる場合としては、例えば、組成が異なる場合、結晶性 (非晶質性) が異なる場合を挙げることができる。物理的特徴に異なる場合とは、例えば、粒径が異なる場合、形状が異なる場合等を挙げることができる。物性的に異なる場合としては、例えば、イオン伝導度が異なる場合を挙げることができる。なお、物性的な違いは、通常、化学的特徴および物理的特徴の少なくとも一方が異なることに起因する違いである。

【0042】

10

20

30

40

50

第二硫化物固体電解質材料のイオン伝導度は、第一硫化物固体電解質材料のイオン伝導度よりも大きいことが好ましい。具体的には、両者の比（第二硫化物固体電解質材料のイオン伝導度 / 第一硫化物固体電解質材料のイオン伝導度）が、1よりも大きいことが好ましく、1.1以上であっても良く、1.5以上であっても良く、2以上であっても良い。さらに、後述する実施例の結果に基づくと、両者の比は、3.4以上であっても良く、14以上であっても良い。

【0043】

本発明に用いられる正極層における第二硫化物固体電解質材料の含有量は、例えば、1重量%～90重量%の範囲内であることが好ましく、10重量%～80重量%の範囲内であることがより好ましい。

10

【0044】

本発明における正極層は、上述した正極活物質および第二固体電解質材料の他に、導電化材および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。導電化材としては、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（V G C F）等が挙げられる。結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V d F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）等のフッ素含有結着材が挙げられる。正極層の厚さは、目的とする全固体電池の構成によって異なるものであるが、例えば、0.1 μm～1000 μmの範囲内であることが好ましい。

【0045】

4. 負極層

20

本発明における負極層は、少なくとも負極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。

【0046】

負極活物質材料としては、例えば金属活物質およびカーボン活物質が挙げられる。金属活物質としては、例えばI n、A l、S iおよびS n等が挙げられる。一方、カーボン活物質としては、例えばメソカーボンマイクロビーズ（M C M B）、高配向性グラファイト（H O P G）、ハードカーボン、ソフトカーボン等が挙げられる。

【0047】

負極層は、負極活物質の他に、第二硫化物固体電解質材料を含有することが好ましい。第二硫化物固体電解質材料については、上述した内容と同様である。また、負極層に含まれる第二硫化物固体電解質材料と、正極層に含まれる第二硫化物固体電解質材料とは、同じ材料であっても良く、異なる材料であっても良い。

30

【0048】

なお、負極層に用いられる導電化材および結着材については、上述した正極層における場合と同様である。また、負極層の厚さは、例えば0.1 μm～1000 μmの範囲内であることが好ましい。

【0049】

5. その他の構成

また、本発明により得られる全固体電池は、正極層、負極層および固体電解質層を少なくとも有する。さらに通常は、正極活物質の集電を行う正極集電体、および負極活物質の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えば、S U S、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタン、およびカーボン等が挙げられる。一方、負極集電体の材料としては、例えば、S U S、銅、ニッケル、およびカーボン等が挙げられる。また、正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、全固体電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。また、本発明において用いられる電池ケースには、一般的な全固体電池に使用される電池ケースを用いることができ、例えば、S U S製電池ケース等が挙げられる。また、本発明により得られる全固体電池は、発電要素を絶縁リングの内部に形成したものであっても良く、外装体により密封されたものであっても良い。外装体としては、一般的な電池に使用されるものを用いることができ、例えば、アルミラミネートフィルム等を挙げることができる。また、全固体電池としては、単層電池であっても良く、単

40

50

層電池を複数積層させた積層電池であっても良い。

【0050】

6. 全固体電池

本発明により得られる全固体電池（全固体リチウム電池）は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも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、車載用電池等として有用だからである。本発明により得られる全固体電池を車載用電池として用いる場合、対象となる車両としては、電池を搭載しエンジンを搭載しない電気自動車や、電池およびエンジンの双方を搭載するハイブリッド自動車が挙げられる。本発明により得られる全固体電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等が挙げられる。

10

【0051】

本発明の全固体電池の安全性は、例えば、釘刺し試験により評価することができる。釘刺し試験は、通常、UL規格（UL1642）、またはJIS B8714等に準拠して行なわれる。具体的には、市販の釘刺し試験機を用いて行なうことができる。

【0052】

釘刺し試験の環境温度は、法規要件としては、25 であるが、例えば25 ~ 80 の範囲内とすることができる。釘刺し試験に用いられる釘の材質としては、特に限定されず、例えば、SK材（炭素工具鋼鋼材）、SUS（ステンレス鋼）、その他の金属材料等を用いることができる。

20

【0053】

釘刺し試験による温度上昇量（K）としては、例えば、100K以下であることが好ましく、60K以下であることがより好ましい。ジュール発熱による発煙等を好適に抑制することができるからである。なお、温度上昇量（K）は、測定された最大温度（ ）から環境温度（ ）を差し引いた値である。

【0054】

なお、本発明は、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、本発明の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発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0055】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

30

【0056】

[製造例1：固体電解質1～4の作製]

（硫化物固体電解質材料の合成）

出発原料として、硫化リチウム（ Li_2S ）、五硫化二リン（ P_2S_5 ）およびヨウ化リチウム（ LiI ）を用いた。次に、Ar雰囲気下（露点 - 70 ）のグローブボックス内で、 Li_2S および P_2S_5 を、75 Li_2S ・25 P_2S_5 のモル比（ Li_3PS_4 、オルト組成）となるように秤量した。次に、 LiI が10mol%となるように、 LiI を秤量した。この混合物2gを、遊星型ボールミルの容器（45cc、 ZrO_2 製）に投入し、脱水ヘプタン（水分量30ppm以下、4g）を投入し、さらに ZrO_2 ボール（ $\phi = 5mm$ 、53g）を投入し、容器を完全に密閉した（Ar雰囲気）。この容器を遊星型ボールミル機（フリッチュ製P7）に取り付け、台盤回転数500rpmで、1時間処理および15分休止のメカニカルミリングを40回行った。その後、得られた試料を、ホットプレート上でヘプタンを除去するように乾燥させ、硫化物固体電解質材料を得た。得られた硫化物固体電解質材料の組成は、10 LiI ・90（0.75 Li_2S ・0.25 P_2S_5 ）であった。

40

【0057】

（硫化物固体電解質材料の微粒子化および結晶化）

合成された硫化物固体電解質材料を、下記の方法により微粒子化および結晶化することにより、 Li イオン伝導度および粒径の異なる、下記表1の硫化物固体電解質材料（固体

50

電解質 1 ~ 4) を得た。

【 0 0 5 8 】

合成工程により得られた硫化物固体電解質材料と、脱水ヘプタン（関東化学製）及びジブチルエーテルとの合計重量が 1 0 g であり、かつ、当該合計重量に占める硫化物固体電解質材料の重量の割合が所定の割合となるように調製した。硫化物固体電解質材料、脱水ヘプタン、及びジブチルエーテルと、 ZrO_2 ボール（ 0 . 3 mm、 0 . 6 mm、又は 1 mm ） 4 0 g とを、 4 5 ml の ZrO_2 ポットに投入し、ポットを完全に密閉した（ Ar 雰囲気）。このポットを遊星型ボールミル機（フリッチュ製 P 7 ）に取り付け、自公転回転数 1 0 0 ~ 2 0 0 rpm にて、 1 0 ~ 2 0 時間の湿式メカニカルミリングを行うことにより、硫化物固体電解質材料を粉砕し、微粒子化させた。

10

【 0 0 5 9 】

アルミニウム製のシャーレの上に、微粒子化で微粒子状にされた硫化物固体電解質材料を 1 g 配置し、 1 8 0 ° に加熱したホットプレート上で 2 時間に亘って保持することにより、微粒子状の硫化物固体電解質材料を結晶化させた。

【 0 0 6 0 】

[評価]

（リチウムイオン伝導度の測定）

得られた固体電解質 1 ~ 4 の Li イオン伝導度を測定した。具体的には、結晶化後に回収した硫化物固体電解質材料を用いて 1 cm^2 、厚さ 0 . 5 mm のペレットを作製し、 4 . 3 ton で成型した後、成型後のペレットに対して、交流インピーダンス法によりリチウムイオン伝導度（ 2 5 ° ）を測定した。なお、測定にはソーラトロン 1 2 6 0 を使い、測定条件は、印加電圧 5 mV、測定周波数域 0 . 0 1 MHz ~ 1 MHz とし、 1 0 0 kHz の抵抗値を読み、厚さで補正し、リチウムイオン伝導度へ換算した。結果を表 1 に示す。

20

示す。

【 0 0 6 1 】

（平均粒径の測定）

得られた固体電解質 1 ~ 4 の平均粒径を測定した。具体的には、結晶化させた微粒子状の固体電解質 1 ~ 4 を少量サンプリングし、レーザー散乱・回折式粒度分布測定機（日機装製マイクロトラック MT 3 3 0 0 EX II ）で粒度分布測定を行い、平均粒径（ D_{50} ）を決定した。結果を表 1 に示す。

30

【 0 0 6 2 】

【表 1】

	Liイオン伝導度 σ (mS/cm)	平均粒径 (μm)
固体電解質1	2.7	0.8
固体電解質2	0.8	1.1
固体電解質3	0.2	1.2
固体電解質4	1.8	2.5

40

【 0 0 6 3 】

[製造例 2 : 積層電池の作製]

（正極合材スラリーの作製）

エタノール溶媒に、等モルの $LiOC_2H_5$ 及び $Nb(OC_2H_5)_5$ を溶解させて作製した組成物を、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ （日亜化学工業株式会社）の表面に、転動流動コーティング装置（SFP-01、株式会社パウレック製）を用いてスプレーコートした。その後、コーティングされた $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を、 3 5 0 °、大気圧下で 1 時間に亘って熱処理することにより、 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ （活物質）の表面に $LiNbO_3$ の層（被覆層）を形成し、正極活物質を作製した。正極活物質の平均粒径（ D_{50} ）は 5 μm であった。得られた正極活物

50

質 5.2 g、硫化物固体電解質材料 1.7 g、導電化材として気相法炭素繊維（VGCF（登録商標））1 g、脱水ヘプタン（関東化学株式会社）1.5 g を秤量し、十分に混合して正極合材スラリーを得た。

【0064】

（負極合材スラリーの作製）

負極活物質としてグラファイト（三菱化学株式会社）3.6 g と、硫化物固体電解質材料 2.5 g を秤量し、十分に混合して負極合材スラリーを得た。

【0065】

（全固体電池の作製）

正極合材スラリーは Al 箔（正極集電体）、負極合材スラリーは Cu 箔（負極集電体）にそれぞれ任意の厚さで塗工して乾燥させ、正極層および負極層を得た。また、得られた積層体を裁断して正極および負極を得た。

硫化物固体電解質材料とバインダー（ABR）とを、硫化物固体電解質材料：ABR = 9.8 : 2（体積比）で混合した。上記混合物を 4.3 ton/cm^2 でプレスし、シート状の固体電解質層を得た。上記固体電解質層を正極および負極の間に転写し、 4.3 ton/cm^2 でプレスして単層電池を作製した。なお、プレス圧は、通常、2 ton 以上であることが好ましい。上記単層電池を 8 層積層させ、集電タブを単層電池のセル端子と超音波溶接した。上記積層体の外側をアルミラミネート材で真空封入することで、0.5 Ah 級の積層電池を得た。

【0066】

[実施例 1 ~ 3、比較例 1 ~ 3]

下記表 2 および表 3 に示すような組み合わせにより、積層電池を作製した。

【0067】

【表 2】

		実施例1	実施例2	実施例3
正極集電体		Al箔	Al箔	Al箔
正極層	正極活物質	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$
	固体電解質	固体電解質1	固体電解質2	固体電解質1
	結着材	PVDF	PVDF	PVDF
	導電化材	VGCF	VGCF	VGCF
固体電解質層	固体電解質	固体電解質2	固体電解質2	固体電解質3
	結着材	ABR	ABR	ABR
負極層	負極活物質	カーボン	カーボン	カーボン
	固体電解質	固体電解質1	固体電解質1	固体電解質1
	結着材	PVDF	PVDF	PVDF
	導電化材	—	—	—
負極集電体		Cu箔	Cu箔	Cu箔

【0068】

10

20

30

【表 3】

		比較例1	比較例2	比較例3
正極集電体		Al箔	Al箔	Al箔
正極層	正極活物質	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$
	固体電解質	固体電解質1	固体電解質2	固体電解質1
	結着材	PVDF	PVDF	PVDF
	導電化材	VGCF	VGCF	VGCF
固体電解質層	固体電解質	固体電解質1	固体電解質4	固体電解質4
	結着材	ABR	ABR	ABR
負極層	負極活物質	カーボン	カーボン	カーボン
	固体電解質	固体電解質1	固体電解質1	固体電解質1
	結着材	PVDF	PVDF	PVDF
	導電化材	—	—	—
負極集電体		Cu箔	Cu箔	Cu箔

10

【0069】

[評価]

(電池容量評価)

実施例1～3および比較例1～3の積層電池について、以下の条件により電池容量を評価した。定電流充電 - 定電流放電をした。また、10時間率充放電とし、充放電電流：0.3046mAとした。また、充電停止電圧を4.55Vとし、放電停止電圧を3.0Vとした。

20

【0070】

(電池抵抗評価)

実施例1～3および比較例1～3の積層電池について、充電電圧3.6Vで定電流 - 定電圧充電をした。終止電流を0.015mAとした。その直後、交流インピーダンス法により、直流抵抗および反応抵抗を測定し、直流抵抗を固体電解質層のイオン抵抗とした。また、DC - IR測定により全固体電池全体のイオン抵抗を測定した。結果を表4および図2に示す。

【0071】

(釘刺し試験)

実施例1～3および比較例1～3の積層電池を満充電して準備した。上記積層電池を環境温度60の釘刺し試験機に設置した。釘刺し試験機にて、電池中央に10mm/secの速度にて釘を刺し、放電挙動、発熱温度、発煙の有無を観測した。なお、釘刺し試験においては遅い速度で釘を刺し場合に電流周流が起こりやすくなる。

30

温度計測は釘刺し部より上部7mmの位置を測定した。また、温度上昇量(K)は測定された最大温度()から環境温度()を差し引くことにより算出した。

比較例4として、比較例1と同じ積層電池を満充電して準備し、環境温度25で同様に釘刺し試験を行なった。結果を表4、図3および図4に示す。

【0072】

40

【表 4】

	A ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	B ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	B/A	釘刺し試験		
				環境温度 ($^{\circ}\text{C}$)	結果	温度上昇量 (K)
実施例1	7.6	23	3.0	60	発熱のみ	95
実施例2	8.1	31	3.8	60	発熱のみ	88
実施例3	16.0	30	1.9	60	発熱のみ	60
比較例1	1.8	19	10.6	60	発煙	206
比較例2	2.5	28	11.2	60	発煙	165
比較例3	3.0	21	7.0	60	発煙	179
比較例4	1.8	19	10.6	25 (法規要件)	発煙	160

A: 固体電解質層のイオン抵抗
B: 積層電池の全イオン抵抗

【0073】

表 4 および図 2 に示すように、実施例 1 ~ 3 における全体の抵抗（全固体電池全体のイオン抵抗）は比較例 1 ~ 3 と同程度であった。そのため、実施例 1 ~ 3 で得られた積層電池は、比較例 1 ~ 3 で得られた積層電池と同定の電池性能を示すことが示唆された。一方、実施例 1 ~ 3 における直流抵抗（固体電解質層のイオン抵抗）の割合は、比較例 1 ~ 3

に比べて大きかった。
また、表 4、図 3 および図 4 に示すように、実施例 1 ~ 3 の積層電池は、比較例 1 ~ 3 の積層電池に比べて温度上昇量が小さく、また発煙も生じていないことから、ジュール発熱に対する安全性が高いことが確認できた。

また比較例 4 に示すように、比較例 1 の構成を有する電池は、法規要件である環境温度 25 で釘刺し試験を行なった場合にも、実施例 1 ~ 3 に比べて温度上昇量が高く、発煙も生じていた。したがって、実施例 1 ~ 3 の積層電池は、過酷な環境温度においてもジュール発熱に対する安全性を確保できることが確認できた。

このように、実施例 1 ~ 3 では、比較例 1 ~ 3 に比べて、電池性能を維持しつつ、安全性の向上を図ることができた（電池性能および安全性の両立が図れた）。

【符号の説明】

【0074】

- 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
- 10 ... 全固体電池
- 11 ... 正極活物質
- 12 ... 負極活物質
- 13 ... 硫化物固体電解質材料

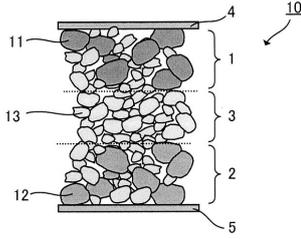
10

20

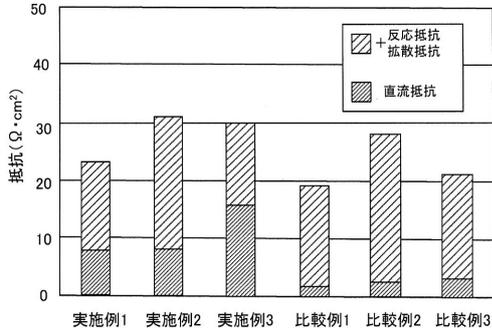
30

40

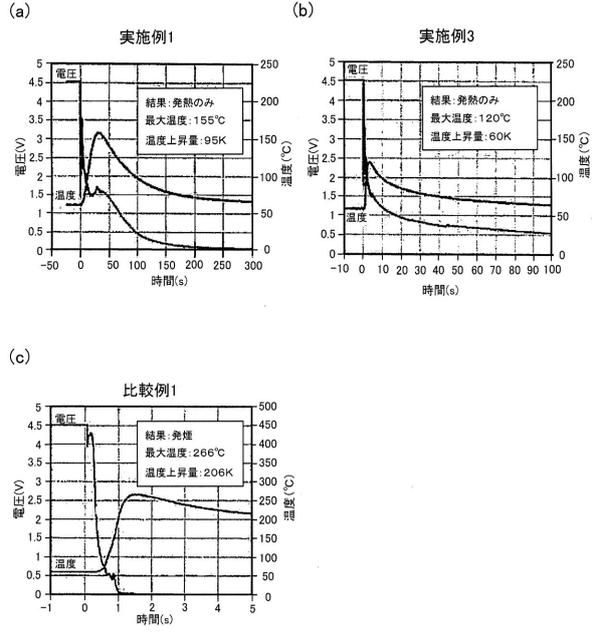
【図1】



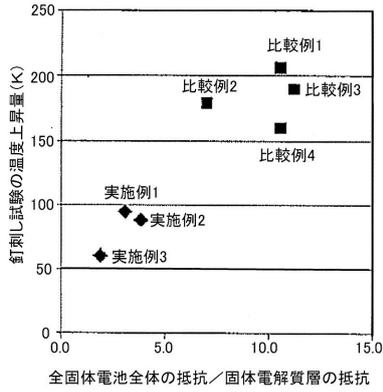
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

- (72)発明者 藤巻 寿隆
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 松下 祐貴
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 近藤 政克

- (56)参考文献 国際公開第2012/091111(WO, A1)
特開2012-227107(JP, A)
特開2010-257878(JP, A)
特開2003-217663(JP, A)
特開2014-137868(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------|
| H01M | 10/0562 |
| H01M | 4/62 |
| H01M | 10/052 |