

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6287946号
(P6287946)

(45) 発行日 平成30年3月7日(2018.3.7)

(24) 登録日 平成30年2月16日(2018.2.16)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13

請求項の数 11 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2015-96065 (P2015-96065)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成27年5月8日(2015.5.8)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2016-213070 (P2016-213070A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成28年12月15日(2016.12.15)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成29年2月14日(2017.2.14)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100092624
			弁理士 鶴田 準一
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100123593
			弁理士 関根 宣夫
		(74) 代理人	100160543
			弁理士 河野上 正晴

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用積層体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第一活物質層及び固体電解質層が積層されている電池用積層体の製造方法であって、前記第一活物質層の側から前記電池用積層体にレーザーを照射することによって、前記固体電解質層を維持しつつ、前記第一活物質層の一部を除去することを含み、前記固体電解質層による前記レーザーの反射率が80%以上である、電池用積層体の製造方法。

【請求項2】

前記固体電解質層による前記レーザーの反射率が前記第一活物質層による前記レーザーの反射率よりも50%以上大きい、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記第一活物質層による前記レーザーの反射率が30%以下である、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

前記レーザーが、固体レーザー、気体レーザー、液体レーザー、若しくは半導体レーザー、又はこれらを組み合わせたレーザーである、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

前記固体電解質層が、硫化物系非晶質固体電解質、硫化物系結晶質固体電解質、酸化物系非晶質固体電解質、及び結晶質酸化物及び酸窒化物、並びにこれらの組み合わせからな

る群から選択される少なくとも一種の固体電解質を含有している、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

前記電池用積層体が、前記第一活物質層の反対側で、前記固体電解質層に積層されている第二活物質層を更に有している、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記電池用積層体が、前記固体電解質層の反対側で、前記第二活物質層に積層されている集電体層を更に有している、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記レーザーの照射後に、前記第一活物質層の積層面の面積は、前記第二活物質層の積層面の面積よりも小さい、請求項 6 又は 7 に記載の方法。

10

【請求項 9】

前記第一活物質層が正極活物質層であり、かつ前記第二活物質層が負極活物質層である、請求項 6 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

第一活物質スラリー層及び固体電解質スラリー層が、この順で積層されているスラリー積層体を乾燥することによって、前記第一活物質層及び前記固体電解質層が積層されている前記電池用積層体を形成することを更に含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

20

第一活物質スラリー層、固体電解質スラリー層、及び第二活物質スラリー層が、この順で積層されているスラリー積層体を乾燥することによって、前記第一活物質層、前記固体電解質層、及び前記第二活物質層が積層されている前記電池用積層体を形成することを更に含む、請求項 6 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池用積層体の製造方法に関する。さらに詳しくは、本発明は、電池の製造にかかる工程数を削減し、電池の短絡を抑制し、かつその性能を向上させることができる電池用積層体の製造方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年、電解液を固体電解質に置換した全固体電池が注目されている。電解液を用いる二次電池と比較して、電解液を用いない全固体電池は、電池の過充電に起因する電解液の分解等を生じることなく、かつ高いサイクル耐久性及びエネルギー密度を有している。

【0003】

このような全固体電池の内部には、正極活物質層、固体電解質層、及び負極活物質層を積層した電池用積層体が存在している。この電池用積層体の製造方法としては、一般的に、下記の製造方法を挙げることができる：

(1) 集電体層の上に負極活物質スラリーを塗工した後に、これを乾燥又は仮焼成して負極活物質層を得て、次に、負極活物質層の上に固体電解質スラリーを塗工し、これを乾燥又は焼成して固体電解質層を得るウェット・オン・ドライ方式の製造方法；

40

(2) 負極活物質スラリーを塗工して、負極活物質スラリー層を形成し、この上に固体電解質スラリーを塗工して、固体電解質スラリー層を形成し、これらを乾燥又は焼成して負極活物質層及び固体電解質層を得るウェット・オン・ウェット方式の製造方法；並びに

(3) 個別に乾燥又は焼成した正極活物質層、固体電解質層、及び負極活物質層を積層した後に、この積層体をプレスする積層プレス方式の製造方法。

【0004】

このようにして得られる電池用積層体では、裁断等の加工による変形が生じること、充放電を繰り返すことによる変形が生じること、又は使用中の振動等による一部の破損が生

50

じることによって、正極活物質層及び負極活物質層が互いに接触して短絡する可能性がある。したがって、短絡を抑制できる電池用積層体の形状及び構造等、並びにその製造方法が検討されている。

【0005】

具体的には、特許文献1の全固体電池の製造方法では、正極電極体及び負極電極体の積層面の大きさに差異をつけることによって、短絡を抑制しようとしている。特許文献1の全固体電池の製造方法は、負極活物質層及び第一固体電解質層を有している負極電極体をプレスし、かつこの負極電極体の端部を切断する工程と、正極活物質層及び第二固体電解質層を有している正極電極体をプレスし、かつこの正極電極体の端部を切断する工程と、第一固体電解質層側と第二固体電解質層側とが接触するように、これらの負極電極体及び正極電極体を積層して電池用積層体を得る工程と、この電池用積層体を加熱プレスする工程とを含む。特許文献1の全固体電池の製造方法は、上記の正極電極体及び負極電極体の端部を切断する工程において、これらの積層面の大きさに差異をつける技術を開示している。

10

【0006】

特許文献2の全固体二次電池の製造方法は、正極活物質層、固体電解質層、及び負極活物質層を積層した電池用積層体を、集電体層の上に設ける工程と、かつこの集電体層上の電池用積層体を、レーザーアブレーション等の手段によって切断する工程とを含む。特許文献2の全固体二次電池の製造方法は、電池用積層体の集電体層の反対側にレーザーを照射することによって、電池用積層体を加工し、かつレーザーが集電体層としてのアルミニウムに達した場合には、このレーザーが反射する技術を開示している。

20

【0007】

透明電極基板の製造方法に関して、特許文献3は、透明基板上に剥離層を成膜する工程と、剥離層上に透明電極層を成膜する工程と、剥離層にレーザー光を照射し、剥離層を部分的に揮発させ、かつ剥離層と共に透明電極層を選択的に除去することによって、透明電極層をパターンニングする工程とを含む。この特許文献3の透明電極基板の製造方法は、所定波長のレーザー光について、透明電極層の光吸収係数を剥離層の光吸収係数より低くすることによって、透明電極層を透過した一部のレーザーが剥離層を選択的に揮発させる技術を開示している。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2015-008073号公報

【特許文献2】特開2001-015153号公報

【特許文献3】特開2010-129403号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献1の全固体電池の製造方法では、正極電極体及び負極電極体の積層面の大きさに差異をつけることによって、短絡を抑制しようとしているが、各工程で生じる公差によって、全固体電池のエネルギー密度が低下する可能性がある。

40

【0010】

特許文献2の全固体二次電池の製造方法では、レーザーアブレーション等の手段によって電池用積層体を集電体層の上で切断して分割し、かつ分割された一の電池用積層体の短絡の影響を、分割された他の複数の電池用積層体に及ぼさないようにしているが、短絡それ自体を抑制できない可能性がある。

【0011】

したがって、本発明は、電池の製造にかかる工程数を削減し、電池の短絡を抑制し、かつその性能を向上させることができる電池用積層体の製造方法を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明者らは、以下の手段により、上記課題を解決できることを見出した。

【0013】

1 第一活物質層及び固体電解質層が積層されている電池用積層体の製造方法であって、

上記第一活物質層の側から上記電池用積層体にレーザーを照射することによって、上記固体電解質層を維持しつつ、上記第一活物質層の一部を除去することを含み、

上記固体電解質層による上記レーザーの反射率が80%以上である、
電池用積層体の製造方法。

10

2 上記固体電解質層による上記レーザーの反射率が上記第一活物質層による上記レーザーの反射率よりも50%以上大きい、1項に記載の方法。

3 上記第一活物質層による上記レーザーの反射率が30%以下である、1項に記載の方法。

4 上記レーザーが、固体レーザー、気体レーザー、液体レーザー、若しくは半導体レーザー、又はこれらを組み合わせたレーザーである、1～3項のいずれか一項に記載の方法。

5 上記固体電解質層が、硫化物系非晶質固体電解質、硫化物系結晶質固体電解質、酸化物系非晶質固体電解質、及び結晶質酸化物及び酸窒化物、並びにこれらの組み合わせからなる群から選択される少なくとも一種の固体電解質を含有している、1～4
項のいずれか一項に記載の方法。

20

6 上記電池用積層体が、上記第一活物質層の反対側で、上記固体電解質層に積層されている第二活物質層を更に有している、1～5項のいずれか一項に記載の方法。

7 上記電池用積層体が、上記固体電解質層の反対側で、上記第二活物質層に積層されている集電体層を更に有している、6項に記載の方法。

8 上記レーザーの照射後に、上記第一活物質層の積層面の面積は、上記第二活物質層の積層面の面積よりも小さい、6又は7項に記載の方法。

9 上記第一活物質層が正極活物質層であり、かつ上記第二活物質層が負極活物質層である、6～8項のいずれか一項に記載の方法。

30

10 第一活物質スラリー層及び固体電解質スラリー層が、この順で積層されているスラリー積層体を乾燥することによって、上記第一活物質層及び上記固体電解質層が積層されている上記電池用積層体を形成することを更に含む、1～9項のいずれか一項に記載の方法。

11 第一活物質スラリー層、固体電解質スラリー層、及び第二活物質スラリー層が、この順で積層されているスラリー積層体を乾燥することによって、上記第一活物質層、上記固体電解質層、及び上記第二活物質層が積層されている上記電池用積層体を形成することを更に含む、6～9項のいずれか一項に記載の方法。

12 1～11項のいずれか一項に記載の方法で製造された電池用積層体を具備している全固体電池。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、電池の製造にかかる工程数を削減し、電池の短絡を抑制し、かつその性能を向上させることができる電池用積層体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】図1(a)は、本発明の方法で製造された電池用積層体の模式的な正面図であり、図1(b)は、図1(a)の側面図である。

【図2】図2(a)は、固体電解質層の波長(nm)と反射率(%)との関係を示した図であり、図2(b)は、負極活物質層の波長(nm)と反射率(%)との関係を示した図

50

であり、図 2 (c) は、正極活物質層の波長 (n m) と反射率 (%) との関係を示した図である。

【図 3】図 3 (a) は、比較例 1 で得た積層体の模式的な正面図であり、図 3 (b) は、図 3 (a) の側面図であり、図 3 (c) は、0 . 5 μ m の波長のレーザーによって切断された積層体の側面断面を、走査型電子顕微鏡 (S E M) で観察した際の S E M 像である。

【図 4】図 4 (a) は、実施例 1 で得た積層体の一部の模式的な正面図であり、図 4 (b) は、図 4 (a) の側面図であり、図 4 (c) は、図 4 (a) の A - B 部分の正面写真であり、図 4 (d) は、図 4 (c) を斜めから見た際の S E M 像である。

【図 5】図 5 (a) は、実施例 2 で得た積層体の一部の模式的な正面図であり、図 5 (b) は、図 5 (a) の側面図であり、図 5 (c) は、図 5 (a) の A - B 部分の正面写真である。

10

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 6 】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々変形して実施できる。また、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

【 0 0 1 7 】

本発明において、「第一活物質層」が正極活物質層又は負極活物質層を意味する場合には、「第二活物質層」は、それぞれ、負極活物質層又は正極活物質層を意味する。

【 0 0 1 8 】

《電池用積層体》

本発明の方法では、第一活物質層及び固体電解質層が積層されている電池用積層体を製造する。

20

【 0 0 1 9 】

上記したように、従来の電池用積層体では、正極活物質層及び負極活物質層の積層面の大きさに差異をつけることによって、短絡を抑制しようとしている。しかしながら、電池の短絡を抑制しつつ、そのエネルギー密度を向上することができる、電池用積層体の製造は困難であった。

【 0 0 2 0 】

かかる電池用積層体の製造が困難である理由の一つとして、従来の電池用積層体の製造方法を挙げることができる。電池用積層体の製造方法は、一般的に、活物質スラリー等を乾燥又は焼成する工程や、活物質層等をプレスする工程を含んでいる。この乾燥又は焼成工程では、スラリーの体積の減少等の変化が生じ、かつプレス工程では、層の伸縮又は充填率等の変化が生じる。これらの変化は、製造の誤差を生じ、かつ工程数が多いほど、この誤差も大きくなる。このため、予め設定した数値の厚さ及び構造等を有している電池用積層体を製造することが困難となり、電池のエネルギー密度を向上することができなかつた。

30

【 0 0 2 1 】

この他に、予め設定した数値の厚さ及び構造等を有している電池用積層体を製造することを意図して、電池用積層体に含まれる積層体を作成した後に、この積層体を任意の形状に加工することによって、当該加工工程以前の複数の工程で生じた製造の誤差を、修正しかつ最小限に抑制することが考えられる。

40

【 0 0 2 2 】

これに関して、積層体の固体電解質層等の厚さは、一般的に、非常に薄く、例えば、マイクロメートルの水準である。これは、高出力の全固体電池を得るためである。具体的には、マイクロメートルの水準の厚さの積層体、特に、マイクロメートルの水準の厚さの固体電解質層を有している積層体を採用することによって、リチウムイオンと電子との伝導距離を短くし、これによって、高出力の全固体電池を得ることが可能となる。

【 0 0 2 3 】

また、積層体の加工法としては、一般的な熱切断法、例えば、レーザー切断法、ガス切

50

断法、及びプラズマ切断法を挙げることができる。

【0024】

なお、レーザー切断法とは、集光レンズによりエネルギー密度が向上したレーザーを、切断部位に照射し、切断部位を加熱して蒸発させ、これと同時に、切断部位にアシストガスを吹き付け、溶融物を除去する切断法である。また、ガス切断法とは、切断部位を発火点以上の温度に加熱し、当該切断部位に酸素を吹き付けることによって酸化（発熱）反応を生じさせ、溶融した酸化物等を酸素の気流で除去する切断法である。さらに、プラズマ切断法とは、気体に高電圧を印加し、これによって生じたアークプラズマを切断部位に吹き付けて切断する切断法である。一般的に、カーフ幅（切断に伴って除去される幅）は、レーザー切断法、ガス切断法、及びプラズマ切断法の順に大きくなり、かつ切断面の品質は、この順に悪くなる。

10

【0025】

上記の一般的な切断法を、かかるマイクロメーターの水準の厚さの積層体、特に、マイクロメーターの水準の厚さの固体電解質層を有している積層体に適用する場合には、積層体の全層を切断することが可能であるが、積層体の特定の層、例えば、活物質層の一部を切断又は除去することは非常に困難である。

【0026】

以上のように、電池用積層体に含まれている積層体、特に、マイクロメーターの水準の厚さの固体電解質層を有している積層体を所定の形状や構造等で製造することは、従来の技術では困難であった。

20

【0027】

しかしながら、電池用積層体を製造する本発明の方法は、固体電解質層による特定のレーザーの反射率が80%以上であることによって、第一活物質層の側から電池用積層体にレーザーを照射したときに、固体電解質層を維持しつつ第一活物質層の一部を除去することを含む。

【0028】

除去部位にレーザーを照射する場合には、レーザーは、透過、吸収、及び反射等の経路をたどる。上記の一般的なレーザー切断又は除去法では、上記の中でも、吸収が重要な因子である。これは、切断又は除去部位によるレーザーの吸収、特に、吸収率の値が大きい場合には、当該除去部位の加熱及び蒸発の効率が向上し、結果として、当該除去部位での除去の効率が向上するためである。

30

【0029】

これに対して、本発明者らは、レーザーの反射、特に、反射率の値に着目することによって、本発明を完成させた。具体的には、本発明者らは、固体電解質層によるレーザーの反射率が80%以上であることによって、第一活物質層の側から電池用積層体にレーザーを照射した場合に、第一活物質層の一部を除去しつつ、固体電解質層の一部の破損、切断、又は除去を抑制することができることを見出した。

【0030】

第一活物質層の側から電池用積層体にレーザーを照射した場合に、当該レーザーの一部は第一活物質層で反射するが、当該レーザーの残りは、第一活物質層で吸収され、かつ/又は第一活物質層を透過する。特に、第一活物質層を透過したレーザーは、固体電解質層に到達する。

40

【0031】

したがって、固体電解質層によるレーザーの反射率が80%以上である場合には、当該第一活物質層を透過したレーザーを固体電解質層で高確率で反射することができるため、固体電解質層の一部の破損等を効率よく抑制することができる。

【0032】

また、固体電解質層で反射されたレーザーの一部が、第一活物質層に吸収されることによって、第一活物質層によるレーザーの吸収率を増加させることができる。このため、第一活物質層の除去をさらに促進することができる。

50

【 0 0 3 3 】

一般的に、物質は、照射されるレーザーに関して、固有の加工閾値を有している。加工閾値とは、安定的にレーザー加工を行うために必要なレーザーパワー密度 (W/cm^2) やフルエンス (J/cm^2) 等を意味する。したがって、当該加工閾値未満のレーザーパワー密度等では、加工対象の物質を、安定的に加工することができない。換言すれば、レーザーパワー密度等が当該加工閾値未満である場合には、加工対象の物質は、レーザーの影響を受けにくくなることに留意されたい。

【 0 0 3 4 】

何らの原理によって限定されるものではないが、固体電解質層によるレーザーの反射率が80%以上である場合には、第一活物質層を透過したレーザー及び直接的に固体電解質層に照射されたレーザーのレーザーパワー密度等を、固体電解質層の加工閾値付近又は未満にまで、低減することが可能であると考えられる。

10

【 0 0 3 5 】

これは、第一活物質層の側から電池用積層体にレーザーを照射した場合に、第一活物質層によるレーザーの反射及び吸収によって、第一活物質層を透過したレーザーの出力が弱められること、及び固体電解質層によるレーザーの反射率が80%以上であることによって、固体電解質層によるレーザーの吸収率及び透過率の合計が、固体電解質層に達したレーザーのうちの20%以下となることによると考えられる。

【 0 0 3 6 】

さらに、固体電解質層によるレーザーの反射率が80%以上である場合には、第一活物質層の除去によって、レーザーが固体電解質層に直接的に照射されたときにも、固体電解質層の一部の破損等を生じにくくすることができる。

20

【 0 0 3 7 】

したがって、固体電解質層によるレーザーの反射率が80%以上である場合には、例えば、積層する前の正極活物質層及び負極活物質層の切断工程等を省略することが可能であり、電池の製造の際の工程数を削減することができる。また、予め設定した数値の厚さ及び形状等を有している電池用積層体を製造することができるため、電池の短絡を抑制し、かつ電池の性能を向上させることができる。

【 0 0 3 8 】

図1を参照して、第一活物質層の側から電池用積層体にレーザーを照射することによって、第一活物質層の一部を除去した電池用積層体を説明する。図1(a)は、本発明の方法で製造された電池用積層体の模式的な平面図である。図1(b)は、図1(a)の正面図である。

30

【 0 0 3 9 】

図1(a)及び(b)の積層体100では、第一活物質層110及び固体電解質層120が積層されている。この積層体100では、第一活物質層110の側から積層体100にレーザーを照射することによって、第一活物質層110の一部、すなわち、周縁部が除去されている。また、固体電解質層120によるレーザーの反射率が、80%以上であることによって、第一活物質層110の周縁部が除去され、かつ固体電解質層120の破損等が抑制される。

40

【 0 0 4 0 】

固体電解質層によるレーザーの反射率としては、固体電解質層によるレーザーの吸収及び透過を抑制する観点から、80%以上、82%以上、84%以上、86%以上、88%以上、又は90%以上の反射率を挙げることができる。

【 0 0 4 1 】

本発明において、レーザーの「反射率」とは、そのレーザーの波長の光をリファレンス及び固体電解質層等に、それぞれ照射し、かつ反射した光の強度 ($I_{リファレンス}$ 及び $I_{固体電解質層等}$) を測定し、これらの強度から下記の式 (I) を用いて算出した値を意味する：

$$\text{反射率 (\%)} = (I_{固体電解質層等} / I_{リファレンス}) \times 100 \quad (I)$$

50

【 0 0 4 2 】

上記の反射率の測定は、紫外可視吸光近赤外分光光度計（株式会社島津製作所製、型式：UV - 2 6 0 0）及びこれのオプションとしての積分球（株式会社島津製作所製、型式：ISR - 2 6 0 0 P l u s）を用いて行うことができる。また、リファレンスは、BaSO₄粉末を、押し固めたものである。

【 0 0 4 3 】

第一活物質層によるレーザーの反射率は、固体電解質層によるレーザーの反射率が80%以上である場合には、特に限定されない。

【 0 0 4 4 】

第一活物質層によるレーザーの反射率が小さい場合には、第一活物質層によるレーザーの吸収率が上昇することによって、第一活物質層の一部の除去が容易になる。したがって、第一活物質層によるレーザーの反射率としては、第一活物質層によるレーザーの吸収を促進する観点から、30%以下、28%以下、26%以下、24%以下、22%以下、又は20%以下の反射率を挙げることができる。

10

【 0 0 4 5 】

また、電池用積層体を製造する本発明の方法では、固体電解質層によるレーザーの反射率が第一活物質層によるレーザーの反射率よりも50%以上大きいことが好ましい。

【 0 0 4 6 】

本発明者らは、固体電解質層によるレーザーの反射率が第一活物質層によるレーザーの反射率よりも大きいことによって、第一活物質層の側から積層体にレーザーを照射した場合に、第一活物質層の一部を除去しつつ、固体電解質層の一部の破損、切断、又は除去を抑制する効果を向上させることができることを見出した。

20

【 0 0 4 7 】

このような反射率の差によれば、レーザーが、第一活物質層に効率的に入射することを可能にしつつ、固体電解質層によって、レーザーを効率的に反射できることによると考えられる。

【 0 0 4 8 】

さらに、本発明では、固体電解質層によるレーザーの反射率が第一活物質層によるレーザーの反射率よりも50%以上大きいことによって、特定の層、例えば、第一活物質層の一部を、任意の形状及び体積等で、除去しつつ、固体電解質層の破損等を効率的に抑制することが可能である。これは、固体電解質層によるレーザーの反射率が第一活物質層によるレーザーの反射率よりも50%以上大きいことによって、レーザーが、第一活物質層に効率的に入射することを可能にしつつ、固体電解質層によって、レーザーを効率的に反射できる効果が、より高まるためと考えられる。

30

【 0 0 4 9 】

したがって、固体電解質層によるレーザーの反射率から第一活物質層によるレーザーの反射率を減算した値としては、第一活物質層の一部の除去を容易にしつつ、固体電解質層の一部の破損等を効率的に抑制する観点から、50%以上、53%以上、56%以上、60%以上、65%以上、又は70%以上の値を挙げることができる。

【 0 0 5 0 】

また、電池用積層体を製造する本発明の方法では、電池用積層体が、第一活物質層の反対側で、固体電解質層に積層されている第二活物質層を更に有している。

40

【 0 0 5 1 】

電池用積層体が、第一活物質層、固体電解質層、及び第二活物質層、例えば、正極活物質層、固体電解質層、及び負極活物質層が積層されていることによって、固体電解質層を介して、正極活物質層及び負極活物質層の間でイオンの授受が生じる。

【 0 0 5 2 】

また、電池用積層体を製造する本発明の方法では、電池用積層体が、固体電解質層の反対側で、第二活物質層に積層されている集電体を更に有している。

【 0 0 5 3 】

50

上記の集電体層は、上記のイオンの授受に伴って生じる電子の授受に関して、外部と導通することができる。

【0054】

また、電池用積層体を製造する本発明の方法では、レーザーの照射後に、第一活物質層の積層面の面積は、第二活物質層の積層面の面積よりも小さい。

【0055】

従来、電池の短絡を抑制するために必要な第一活物質層の一部の除去の量に関して、過不足が存在している可能性があった。しかしながら、本発明の方法では、レーザーを採用することによって、電池の短絡を抑制するために必要な第一活物質層の一部の除去の量に関して、ほぼ過不足なく、これを精密に除去することができる。したがって、電池の短絡を抑制しつつ、そのエネルギー密度を向上することができる電池用積層体を製造することができる。

10

【0056】

また、第一活物質層は正極活物質層であり、かつ第二活物質層は負極活物質層であることが好ましい。

【0057】

全固体電池を充電する場合には、一般的に、正極活物質層から負極活物質層にイオン種、例えば、リチウムイオンが移動し、かつこれが金属に還元されることによって、負極活物質層に取り込まれる（インターカレーション）。ここで、負極活物質層の積層面の面積が、正極活物質層の積層面の面積より小さい場合、又はそれらの面積が同一である場合には、負極活物質層に取り込まれなかった上記の金属が、短絡の原因となるデンドライト等の形態で析出する可能性がある。

20

【0058】

しかしながら、本発明の方法で製造された電池用積層体を具備している全固体電池では、正極活物質層の積層面の面積を、負極活物質層の積層面の面積より小さくすることによって、上記のデンドライト等の発生を抑制することができる。

【0059】

さらに、電池用積層体の各層の積層の順としては、上から順に、正極活物質層、固体電解質層、及び負極活物質層の順が好ましい。クラックの生じ易い正極活物質層を上配置し、かつクラックの生じにくい負極活物質層を下に配置することによって、電池用積層体をプレスする際に、正極活物質層のクラックを抑制することができる。

30

【0060】

また、電池用積層体を製造する本発明の方法では、活物質スラリー層及び固体電解質スラリー層が、この順で積層されているスラリー積層体を乾燥することによって、第一活物質層及び固体電解質層が積層されている電池用積層体を形成することを更に含む。

【0061】

ウェット・オン・ウェット方式では、電池用積層体の製造にかかる工程数を削減し、時間を節約し、かつ/又は金属片等の不純物が混入する機会を減少させることが可能である。さらに、この方式では、積層されている複数のスラリー層を乾燥又は焼成して作製した第一活物質層及び固体電解質層に関して、それらの間の界面において、接着性能を向上させることが可能である。これによって、電池の導電性や耐衝撃性等を向上させることができる。

40

【0062】

また、電池用積層体を製造する本発明の方法では、第一活物質スラリー層、固体電解質スラリー層、及び第二活物質スラリー層がこの順で積層されているスラリー積層体を乾燥することによって、第一活物質層、固体電解質層、及び第二活物質層が積層されている電池用積層体を形成することを更に含む。

【0063】

これによって、例えば、第一活物質スラリー層、固体電解質スラリー層、及び第二活物質スラリー層を有しているスラリー積層体を一括で作製することができる。

50

【 0 0 6 4 】

したがって、従来の電池用積層体では、第一活物質スラリー層、固体電解質スラリー層、及び第二活物質スラリー層を、それぞれ個別に乾燥させていたが、本発明の方法で製造される電池用積層体では、これらの乾燥工程を一括で行うのと同時に、上記に記載したような電池の性能の向上を図ることができる。

【 0 0 6 5 】

なお、任意選択的な集電体層の上に任意選択的な第二活物質層スラリーを塗布して第二活物質層スラリー層を形成する工程、任意選択的な第二活物質層スラリー層の上に固体電解質層スラリーを塗布して固体電解質スラリー層を形成する工程、及び固体電解質スラリー層の表面に第一活物質スラリーを塗布して第一活物質スラリー層を形成する工程は、同時に
10

【 0 0 6 6 】

また、スラリーの塗布方法としては、特に限定されないが、ブレードコーター、グラビアコーター、ディップコーター、リバースコーター、ロールナイフコーター、ワイヤーバーコーター、スロットダイコーター、エアナイフコーター、カーテンコーター、若しくは押し出しコーター等、又はこれらの組み合わせ等の公知の塗布方法を採用することができる。

【 0 0 6 7 】

さらに、スラリーの積層工程の後に、スラリーを乾燥及び/若しくは焼成する工程、並びに/又はプレス工程を採用してよい。乾燥及び/又は焼成する工程としては、特に限定
20

【 0 0 6 8 】

スラリーを乾燥及び/又は焼成する温度としては、特に限定されることなく、例えば、常温～500の範囲の温度を上げることができる。プレスの圧力は、各層の所定の充填率等を達成可能であれば、特に限定されない。プレスの圧力としては、例えば、100MPa～1000MPaの範囲の圧力を上げることができる。

【 0 0 6 9 】

電極積層体を製造する本発明の方法は、特に制限されることなく、従来のウェット・オン・ドライ方式の工程、従来の積層プレス工程、若しくはこの他の公知の全固体電池の製造工程、又はこれらの組み合わせを更に採用してよい。
30

【 0 0 7 0 】

レーザー

レーザーは、第一活物質層の側から電池用積層体に照射される。

【 0 0 7 1 】

レーザーとしては、固体電解質層によるレーザーの反射率が80%以上である場合には、特に限定されないが、固体レーザー、気体レーザー、液体レーザー、半導体レーザー、若しくはその他のレーザー、又はこれらの組み合わせを上げることができる。レーザーとしては、電池用積層体の加工に有利な高出力のレーザーを得られる観点から、固体レーザーが好ましい。
40

【 0 0 7 2 】

固体レーザーとしては、例えば、ルビーレーザー、ガラスレーザー、チタンサファイアレーザー、アレキサンドライトレーザー、Er:YAGレーザー、Nd:YAGレーザー、Nd:YVO₄レーザー、若しくはYb:Fiber等、又はこれらの組み合わせを上げることができる。

【 0 0 7 3 】

気体レーザーとしては、例えば、CO₂レーザー、He-Neレーザー、HeCdレーザー、銅蒸気レーザ、金蒸気レーザ、N₂レーザー、エキシマXeFレーザー、エキシマXeClレーザー、エキシマKrFレーザー、エキシマArFレーザー、若しくはArレーザー等、又はこれらの組み合わせを上げることができる。
50

【 0 0 7 4 】

液体レーザーとしては、例えば、色素レーザー等を挙げることができる。

【 0 0 7 5 】

半導体レーザーとしては、例えば、GaAlAsレーザー若しくはInGaAsPレーザー等、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

【 0 0 7 6 】

その他のレーザーとしては、例えば、自由電子レーザー等を挙げることができる。

【 0 0 7 7 】

なお、レーザーとしては、上記のレーザーに非線形光学結晶等の手段を適用して生じた第n高調波レーザー（nは自然数）を含むことは言うまでもない。

10

【 0 0 7 8 】

また、レーザーの発振としては、連続発振（CW）及びパルス発振を挙げることができる。レーザーの発振としては、この中でも、パルス発振、特に、フェムト秒単位のパルス発振が好ましい。一般的に、パルス発振のレーザーのエネルギーは、瞬間的には、連続発振のレーザーのエネルギーより高く、かつフェムト秒単位のパルス発振は、ピコ秒単位の原子格子の振動より圧倒的に速い。このため、フェムト秒単位のパルス発振のレーザーは、レーザーの照射部位の近辺に対して熱ダメージをほとんど与えることなく、当該照射部位を、精密かつ迅速に除去することができる。

【 0 0 7 9 】

したがって、連続発振のレーザーパワー密度としては、 20 kW/cm^2 以上又は 25 kW/cm^2 以上のパワー密度が好ましく、 1500 kW/cm^2 以下又は 800 kW/cm^2 以下のパワー密度が好ましい。

20

【 0 0 8 0 】

さらに、パルス発振のフルエンスとしては、 0.5 J/cm^2 以上、 1.3 J/cm^2 以上、又は 3.0 J/cm^2 以上のフルエンスが好ましく、 30.0 J/cm^2 以下又は 23.0 J/cm^2 以下のフルエンスが好ましい。

【 0 0 8 1 】

なお、パルス発振に関して、パルス幅が短いほど、ピークパワーは大きくなるため、加工が容易になることに留意されたい。ここで、パルス幅とは、1パルスあたりの時間幅を意味する。

30

【 0 0 8 2 】

レーザーの波長は、固体電解質層によるレーザーの反射率が80%以上である場合には、特に限定されない。

【 0 0 8 3 】

また、レーザーの主波長としては、固体電解質層によるレーザーの反射率を80%以上とするために、例えば、 $1.0 \mu\text{m}$ 以上、 $1.1 \mu\text{m}$ 以上、 $1.2 \mu\text{m}$ 以上、 $1.3 \mu\text{m}$ 以上、 $1.4 \mu\text{m}$ 以上、又は $1.5 \mu\text{m}$ 以上の波長を挙げることができる。

【 0 0 8 4 】

第一活物質層

第一活物質層としては、正極活物質層又は負極活物質層を挙げることができる。

40

【 0 0 8 5 】

（正極活物質層）

正極活物質層は、正極活物質、並びに任意選択的に導電助剤、バインダー、及び固体電解質を含有している。

【 0 0 8 6 】

正極活物質としては、マンガン、コバルト、ニッケル、及びチタンから選ばれる少なくとも1種の遷移金属及びリチウムを含む金属酸化物、例えば、コバルト酸リチウム（ Li_xCoO_2 ）若しくはニッケルコバルトマンガン酸リチウム（ $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ）等、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

【 0 0 8 7 】

50

正極活物質の形態は、好ましくは粉体である。正極活物質の平均粒径としては、特に限定されないが、固固界面の接触面積を増加させる観点から、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上、 $3\ \mu\text{m}$ 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 以上、又は $10\ \mu\text{m}$ 以上の平均粒径を挙げることができ、かつ $100\ \mu\text{m}$ 以下、 $50\ \mu\text{m}$ 以下、 $30\ \mu\text{m}$ 以下、又は $20\ \mu\text{m}$ 以下の平均粒径を挙げることができる。正極活物質の平均粒径としては、 $1\sim 50\ \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径が好ましく、 $1\ \mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径がより好ましく、 $1\ \mu\text{m}\sim 10\ \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径が更に好ましく、 $1\ \mu\text{m}\sim 6\ \mu\text{m}$ の範囲の平均粒径が特に好ましい。

【0088】

なお、本発明において「平均粒径」とは、特に断りのない限り、走査透過電子顕微鏡 (STEM) 及びエネルギー分散型X線分析 (EDX) 等の手段を用い、かつ無作為に選択した10個以上の粒子の円相当径 (Heywood径) を測定した際に、それらの測定値の算術平均値をいうものである。

10

【0089】

さらに、正極活物質は、任意選択的に緩衝膜を有してよい。正極活物質と硫化物系非晶質固体電解質及び/又は硫化物系結晶質固体電解質との間で化学反応が生じることによって、高い電気抵抗を有している金属硫化物が生成する可能性がある。上記の緩衝膜は、この金属硫化物の生成の抑制等の効果を有している。これによって、全固体電池の出力を向上することができる。

【0090】

緩衝膜としては、電子絶縁性及びイオン伝導性を示し、かつカチオンを拘束する力が強いアニオン種を有していることが好ましい。緩衝膜としては、例えば、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、若しくは Li_3PO_4 等、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

20

【0091】

正極活物質をコートする緩衝膜の厚さとしては、特に限定されないが、例えば、 $1\ \text{nm}\sim 100\ \text{nm}$ の範囲の厚さ、 $1\ \text{nm}\sim 50\ \text{nm}$ の範囲の厚さ、 $1\ \text{nm}\sim 20\ \text{nm}$ の範囲の厚さ、又は $1\ \text{nm}\sim 10\ \text{nm}$ の範囲の厚さを挙げることができる。

【0092】

なお、緩衝膜の厚さとしては、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。

30

【0093】

導電助剤としては、炭素材、例えば、VGCF (気相成長法炭素繊維、Vapor Grown Carbon Fiber)、カーボンブラック、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)、若しくはカーボンナノファイバー (CNF) 等、若しくは金属材等、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

【0094】

バインダーとしては、特に限定されないが、ポリマー樹脂、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ブタジエンゴム (BR)、若しくはスチレンブタジエンゴム (SBR) 等、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

40

【0095】

固体電解質としては、特に限定されないが、固体電解質として利用可能な原材料を用いることができる。固体電解質としては、硫化物系非晶質固体電解質、例えば、 $75\text{Li}_2\text{S}\cdot 25\text{P}_2\text{S}_5$ 等；硫化物系結晶質固体電解質、例えば、 $\text{Li}_{3.24}\text{P}_{0.24}\text{Ge}_{0.76}\text{S}_4$ 等；酸化物系非晶質固体電解質、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 、若しくは $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ 等；若しくは、結晶質酸化物若しくは酸窒化物、例えば、 LiI 、 Li_3N 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-(3/2)w)}\text{N}_w$ (w は1未満)、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ 、若しくは $\text{Li}_{1+x+y}\text{A}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (A は、 Al 又は Ga ： $0\leq x\leq 0.4$ 、

50

0 < y 0 . 6) 等 ; 又はこれらの組み合わせを挙げることができる。固体電解質としては、優れたリチウムイオン伝導性を有する観点から、硫化物系非晶質固体電解質及び / 又は硫化物系結晶質固体電解質が好ましい。

【 0 0 9 6 】

固体電解質の形態は、好ましくは粉体である。固体電解質の平均粒径としては、特に限定されないが、固固界面の接触面積を増加させる観点から、例えば、0 . 1 μ m ~ 2 0 μ m の範囲の平均粒径が好ましく、0 . 2 μ m ~ 1 0 μ m の範囲の平均粒径がより好ましく、0 . 3 μ m ~ 6 μ m の範囲の平均粒径が更に好ましく、0 . 5 μ m ~ 3 μ m の範囲の平均粒径が特に好ましい。

【 0 0 9 7 】

(負極活物質層)

負極活物質層は、負極活物質を含有している。さらに、負極活物質層が、導電助剤、バインダー、及び / 又は固体電解質を含有していることが好ましい。

【 0 0 9 8 】

負極活物質としては、金属イオン、例えば、リチウムイオン等を吸蔵・放出することができる場合には、特に限定されないが、金属、例えば、Li、Sn、Si、若しくはIn等 ; リチウムと、チタン、マグネシウム、若しくはアルミニウム等との合金 ; 若しくは炭素原材料、例えば、ハードカーボン、ソフトカーボン、若しくはグラファイト等 ; 又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

【 0 0 9 9 】

負極活物質層の導電助剤、バインダー、及び固体電解質としては、正極活物質層に関する記載を参照することができる。

【 0 1 0 0 】

固体電解質層

固体電解質層は、固体電解質を含有している。さらに、固体電解質層が、バインダーを含有していることが好ましい。固体電解質層の固体電解質及びバインダーとしては、正極活物質層に関する記載を参照することができる。

【 0 1 0 1 】

第二活物質層

任意選択的な第二活物質層については、正極活物質層及び負極活物質層に関する記載を参照することができる。

【 0 1 0 2 】

集電体層

任意選択的な集電体層は、第一活物質層、固体電解質層、及び第二活物質層を有している積層体に含まれている。

【 0 1 0 3 】

集電体層としては、正極集電体層又は負極集電体層を挙げることができる。正極集電体層又は負極集電体層としては、特に限定されることなく、各種金属、例えば、銀、銅、金、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、若しくはチタン等、又はこれらの合金を挙げることができる。化学的安定性等の観点から、正極集電体層としては、アルミニウムの集電体層が好ましく、かつ負極集電体層としては、銅の集電体層が好ましい。

【 0 1 0 4 】

その他

(活物質スラリー)

活物質スラリーとしては、正極活物質スラリー又は負極活物質スラリーを挙げることができる。

【 0 1 0 5 】

正極活物質スラリーは、正極活物質を含有している。さらに、正極活物質スラリーが分散媒、導電助剤、バインダー、及び / 又は固体電解質を含有していることが好ましい。

【 0 1 0 6 】

10

20

30

40

50

分散媒としては、第一活物質層中で安定的に存在することが可能であれば、特に限定されることなく、無極性溶媒若しくは極性溶媒又はこれらの組み合わせを挙げることができる。分散媒としては、無極性溶媒、例えば、ヘプタン、キシレン、若しくはトルエン等、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。分散媒としては、極性溶媒、例えば、第三級アミン系溶媒、エーテル系溶媒、チオール系溶媒、若しくはエステル系溶媒、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。分散媒としては、第三級アミン系溶媒、例えば、トリエチルアミン等；エーテル系溶媒、例えば、シクロペンチルメチルエーテル等；チオール系溶媒、例えば、エタンメルカプタン等；若しくはエステル系溶媒、例えば、酪酸ブチル等；又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

【0107】

正極活物質スラリーの正極活物質、導電助剤、バインダー、及び固体電解質としては、正極活物質層に関する記載を参照することができる。

【0108】

負極活物質スラリーは、負極活物質を含有している。さらに、負極活物質スラリーが分散媒、導電助剤、バインダー、及び/又は固体電解質を含有していることが好ましい。

【0109】

負極活物質スラリーの負極活物質、導電助剤、バインダー、及び固体電解質としては、負極活物質層に関する記載を参照することができる。また、負極活物質スラリーの分散媒としては、正極活物質スラリーに関する記載を参照することができる。

【0110】

(固体電解質スラリー)

固体電解質スラリーは、固体電解質を含有している。さらに、固体電解質スラリーが、分散媒及びバインダーを含有していることが好ましい。固体電解質スラリーの固体電解質及びバインダーとしては、固体電解質層に関する記載を参照することができる。また、固体電解質スラリーの分散媒としては、正極活物質スラリーに関する記載を参照することができる。

【0111】

以下に示す実施例を参照して本発明をさらに詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例によって限定されるものでないことは、言うまでもない。

【実施例】

【0112】

《実施例》

剥離シート上に形成されている正極活物質層の作製

正極活物質層の原材料としての正極合剤を、ポリプロピレン (PP) 製の容器に入れた。これを、超音波分散装置 (エスエムテ社製、型式: UH-50) で30秒間にわたって攪拌し、かつ振盪器 (柴田科学株式会社製、型式: TTM-1) で3分間にわたって振盪することによって、正極活物質スラリーを調製した。

【0113】

アプリケーションを採用したブレード法によって、この正極活物質スラリーを、剥離シートとしてのA1箔上に塗工した。これを、ホットプレート上で30分間にわたって100

で乾燥させ、剥離シート上に形成されている正極活物質層を得た。上記の操作を繰り返し、剥離シート上に形成されている正極活物質層を2つ準備した。

【0114】

なお、正極合剤の構成を下記に示している：

- ・正極活物質としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (平均粒径 $4\ \mu\text{m}$) を $4.7\ \text{g}$ ；
- ・分散媒としての酪酸ブチルを $0.7\ \text{g}$ ；
- ・導電助剤としてのVGCfを $2.0\ \text{g}$ ；
- ・バインダーとしてのPVdF系バインダーの酪酸ブチル溶液 (5質量%) を $1.8\ \text{g}$ ；

10

20

30

40

50

・固体電解質としてのLiIを含有している $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックス(平均粒径 $0.8\ \mu\text{m}$)を $2.2\ \text{g}$ 。

【0115】

負極積層体の作製

負極活物質層の原材料としての負極合剤を、ポリプロピレン(PP)製の容器に入れた。これを、超音波分散装置(エスエムテ社製、型式:UH-50)で30秒間にわたって攪拌し、かつ振盪器(柴田科学株式会社製、型式:T TM-1)で30分間にわたって振盪することによって、負極活物質スラリーを調製した。

【0116】

アプリケーションを採用したブレード法によって、この負極活物質スラリーを、集電体層としてのCu箔の両面に塗工した。これを、ホットプレート上で30分間にわたって100℃で乾燥させ、集電体層としてのCu箔の両面に負極活物質層が形成されている負極積層体を得た。

10

【0117】

なお、負極合剤の構成を下記に示している：

- ・負極活物質としての天然黒鉛系カーボン(三菱化学株式会社製、平均粒径 $10\ \mu\text{m}$)を $2.2\ \text{g}$ ；
- ・分散媒としての酪酸ブチルを $0.7\ \text{g}$ ；
- ・バインダーとしてのPVdF系バインダーの酪酸ブチル(5質量%)を $1.9\ \text{g}$ ；
- ・固体電解質としての、LiIを含有している $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックス(平均粒径 $0.8\ \mu\text{m}$)を $2.2\ \text{g}$ 。

20

【0118】

剥離シート上に形成されている固体電解質層の作製

固体電解質層の原材料としての電解質合剤を、ポリプロピレン(PP)製の容器に入れた。これを、超音波分散装置(エスエムテ社製、型式:UH-50)で30秒間にわたって攪拌し、かつ振盪器(柴田科学株式会社製、型式:T TM-1)で30分間にわたって振盪することによって、固体電解質スラリーを調製した。

【0119】

アプリケーションを採用したブレード法によって、この固体電解質スラリーを、剥離シートとしてのAl箔上に塗工した。これを、ホットプレート上で30分間にわたって100℃で乾燥させ、剥離シート上に形成されている固体電解質層を得た。上記の操作を繰り返し、剥離シート上に形成されている固体電解質層を4つ準備した。

30

【0120】

なお、電解質合剤の構成を下記に示している：

- ・固体電解質としての、LiIを含有している $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックス(平均粒径 $2.0\ \mu\text{m}$)を $2.2\ \text{g}$ ；
- ・分散媒としての酪酸ブチルを $0.9\ \text{g}$ ；
- ・バインダーとしてのPVdF系バインダーの酪酸ブチル(5質量%)を $1.8\ \text{g}$ ；

【0121】

積層体1及び積層体2の作製

40

(積層体1)

剥離シート上に形成されている固体電解質層を、Cu箔の両面に負極活物質層が形成されている負極積層体の一方向の負極活物質層に重ねた。また、同一の操作を、負極積層体の他方向の負極活物質層を行うことによって、固体電解質層、負極活物質層、集電体層、負極活物質層、及び固体電解質層がこの順で積層されている積層体Aを得た。この積層体Aを $400\ \text{MPa}$ の圧力でプレスした後に、この積層体Aの両面の固体電解質層の剥離シートを剥がした。

【0122】

更に、剥離シート上に形成されている固体電解質層を、この積層体Aの一方向の固体電解質層に重ねた。また、同一の操作を、この積層体Aの他方向の固体電解質層を行うことによ

50

って、2つの固体電解質層、負極活物質層、集電体層、負極活物質層、及び2つの固体電解質層がこの順で積層されている積層体Bを得た。この積層体Bを100MPaの圧力でプレスした後に、この積層体Bの両面の固体電解質層上に存在している剥離シートを剥がした。

【0123】

さらに、剥離シート上に形成されている正極活物質層を、この積層体Bの一方の固体電解質層に重ねた。また、同一の操作を、この積層体Bの他方の固体電解質層に行うことによって、正極活物質層、2つの固体電解質層、負極活物質層、集電体層、負極活物質層、2つの固体電解質層、及び正極活物質層がこの順で積層されている積層体Cを得た。この積層体Cを400MPaの圧力でプレスした後に、この積層体Cの両面の正極活物質層上に存在している剥離シートを剥がした。これによって、積層体1を作製した。

10

【0124】

(積層体2)

集電体層をアルミニウム箔に置換し、かつ負極集電体層及び正極活物質層の配置を逆にしたことを除き、積層体1と同様にして、負極活物質層、2つの固体電解質層、正極活物質層、集電体層、正極活物質層、2つの固体電解質層、及び負極活物質層がこの順で積層されている積層体2を作製した。

【0125】

《評価》

固体電解質層、負極活物質層、及び正極活物質層によるレーザーの反射率の評価、及びレーザーによる積層体1及び2の加工の評価を行った。

20

【0126】

固体電解質層等によるレーザーの反射率の評価

固体電解質層等によるレーザーの反射率の評価は、そのレーザーの波長の光を用いて、リファレンス測定とサンプル測定とを行い、かつそれらの測定値から反射率を算出することによって行った。リファレンス測定及びサンプル測定としては、所定の波長の光をリファレンス及びサンプルに、それぞれ照射し、かつ反射した光の強度($I_{リファレンス}$ 及び $I_{サンプル}$)を測定し、これによって、サンプルの反射率を算出した。

【0127】

なお、サンプルの反射率は、下記の式(II)で表すことができる。

30

$$\text{反射率}(\%) = (I_{\text{サンプル}} / I_{\text{リファレンス}}) \times 100 \quad (II)$$

【0128】

また、使用した装置は、紫外可視吸光近赤外分光光度計(株式会社島津製作所製、型式:UV-2600)及びこれのオプションとしての積分球(株式会社島津製作所製、型式:ISR-2600Plus)であり;光の波長の範囲は、220nm~1400nmであり;リファレンス(30mm×30mm)は、BaSO₄粉末を、棒を用いて手で押し固めたものであり;サンプル(30mm×30mm)は、固体電解質層、負極活物質層、及び正極活物質層のサンプルを、それぞれ調製したものである。サンプルは、具体的には、上記の固体電解質層を上記のリファレンス上に配置したものであり、かつ同様の操作を上記の負極活物質層及び上記の正極活物質層について、それぞれ行った。

40

【0129】

図2(a)は、固体電解質層の波長(nm)と反射率(%)との関係を示した図であり、図2(b)は、負極活物質層の波長(nm)と反射率(%)との関係を示した図であり、図2(c)は、正極活物質層の波長(nm)と反射率(%)との関係を示した図である。

【0130】

図2(a)~(c)からは、各層に照射した光の波長が、220nmから1400nmに変化するにつれて、各層に照射した光の反射率が変化してゆくことが分かる。具体的には、図2(a)からは、各層に照射した光の波長が、220nmから1400nmに変化するにつれて、固体電解質層に照射した光の反射率が増加することが分かり、かつ図2(

50

b) 及び (c) からは、それぞれ、負極活物質層及び正極活物質層に照射した光の反射率が減少していることが分かる。

【0131】

固体電解質層のレーザーの反射率が高い理由の一つは、固体電解質層の固体電解質の含有率が高いことにあると考えられる。固体電解質の色が明るい場合には、その固体電解質が可視波長の範囲に属しているほとんどの光を反射していることを示している。

【0132】

また、図2(a)～(c)からは、0.5 μmの波長のレーザーに関して、それぞれ、固体電解質層の反射率が約72%であり、負極活物質層の反射率が約37%であり、かつ正極活物質層の反射率が、約18%であることが分かる。

10

【0133】

また、図2(a)～(c)からは、1.0 μmの波長のレーザーに関して、それぞれ、固体電解質層の反射率が約82%であり、負極活物質層の反射率が約26%であり、かつ正極活物質層の反射率が、約11%であることが分かる。結果を下記の表1に示している。

【0134】

【表1】

光の波長(μm)	反射率(%)		
	固体電解質層	負極活物質層	正極活物質層
0.5	72	37	18
1.0	82	26	11

20

【0135】

レーザーによる積層体の加工の評価

レーザーによる積層体の加工の評価は、0.5 μmの波長のレーザーを積層体1に照射すること、及び1.0 μmの波長のレーザーを積層体1及び積層体2に照射することによって行った。結果を図3～5に示している。

【0136】

なお、0.5 μmの波長のレーザーのスペックは、下記のとおりである：

- ・メーカーは、TRUMPF社製(型式：TruMicro5250)であり；
- ・発振タイプは、パルス発振であり；
- ・フルエンスは、20.0 J/cm²である。

30

【0137】

また、1.0 μmの波長のレーザーのスペックは、下記のとおりである：

- ・メーカーは、TRUMPF社製(型式：TruMicro7050)であり；
- ・発振タイプは、パルス発振であり；
- ・フルエンスは、3.0 J/cm²である。

【0138】

比較例1

図3(a)は、積層体1の模式的な正面図であり、図3(b)は、図3(a)の側面図であり、図3(c)は、0.5 μmの波長のレーザーによって切断された積層体1の側面断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した際のSEM像である。

40

【0139】

図3(a)及び(b)中の点線は、この点線に沿って0.5 μmの波長のレーザーを照射したことを示している。図3(c)のSEM像からは、積層体1を構成している全ての層が、切断されていることが分かる。

【0140】

当該積層体1では、正極活物質層330、固体電解質層320、及び負極活物質層31

50

0 が、集電体層 340 に対して面对称で配置されていることに留意されたい。すなわち、正極活物質層 330 に照射されたレーザーは、正極活物質層、固体電解質層 320、負極活物質層 310、及び集電体層 340 を切断し、集電体層 340 に到達する。次に、この集電体層 340 を切断したレーザーは、負極活物質層 310、固体電解質層 320、及び正極活物質層 330 を切断し、これによって、積層体 1 の全層を切断する。

【0141】

したがって、 $0.5\ \mu\text{m}$ の波長のレーザーによって、正極活物質層 330 及び固体電解質層 320 の順に切断が生じ、かつ負極活物質層 310 及び固体電解質層 320 の順に切断が生じていることが分かる。このことから、固体電解質層によるレーザーの反射率が 80% 未満（表 1 を参照されたい）である場合には、各第一活物質層を透過した一部のレーザー及び / 又は直接的なレーザーが、固体電解質層に到達し、かつその一部が固体電解質層に吸収され、固体電解質層の切断が生じたと考えられる。

10

【0142】

実施例 1

図 4 (a) は、積層体 2 に、 $1.0\ \mu\text{m}$ の波長のレーザーを照射することによって、負極活物質層の一部を除去した際の、積層体 2 の一部の模式的な正面図であり、図 4 (b) は、図 4 (a) の側面図であり、図 4 (c) は、図 4 (a) の A - B 部分の正面写真であり、図 4 (d) は、図 4 (c) の側面断面の SEM 像である。

【0143】

図 4 (a) 及び (b) では、負極活物質層 310 の除去部分が模式的に示されている。また、図 4 (a) ~ (c) からは、負極活物質層 310 の一部が除去されている一方で、固体電解質層 320 の一部が、除去されることなく残っていることが分かる。

20

【0144】

これは、固体電解質層によるレーザーの反射率が 80% 以上であることによって、負極活物質層を透過した一部のレーザー及び / 又は直接的なレーザーが、固体電解質層で高確率で反射し、固体電解質層の一部の破損等を効率よく抑制できたためと考えられる。

【0145】

特に、図 4 (d) からは、負極活物質層 310 及び固体電解質層 320 の境界が鮮明に見てとれる。図 4 (d) からは、固体電解質層 320 の表面に存在していた負極活物質層 310 の一部が、レーザーによって取り除かれているのと同時に、固体電解質層 320 の破損等が抑制されていることが分かる。

30

【0146】

これは、 $1.0\ \mu\text{m}$ の波長のレーザーに関して、固体電解質層によるレーザーの反射率が第一活物質層によるレーザーの反射率よりも 50% 以上、特に、56% 以上大きいことによると考えられる。すなわち、このような反射率の差によれば、レーザーが、第一活物質層に効率的に入射することを可能にしつつ、固体電解質層によって、レーザーを効率的に反射できるため、第一活物質層の一部を除去しつつ、固体電解質層の一部の破損、切断、又は除去を抑制する効果が向上したと考えられる。

【0147】

実施例 2

図 5 (a) は、正極活物質層の側から積層体 1 に、 $1.0\ \mu\text{m}$ の波長のレーザーを照射することによって、正極活物質層の一部を除去した際の、積層体 1 の一部の模式的な正面図であり、図 5 (b) は、図 5 (a) の側面図であり、図 5 (c) は、図 5 (a) の A - B 部分の正面写真である。

40

【0148】

図 5 (a) 及び (b) では、正極活物質層 330 の除去部分が模式的に示されている。また、図 5 (a) ~ (c) からは、正極活物質層 330 の一部が除去されている一方で、固体電解質層 320 の一部が、除去されることなく残っていることが分かる。

【0149】

これは、固体電解質層によるレーザーの反射率が 80% 以上、特に、82% 以上である

50

こと、及び固体電解質層によるレーザーの反射率が正極活物質層によるレーザーの反射率よりも71%以上大きいことによると考えられる。

【0150】

本発明の好ましい実施形態を詳細に記載したが、特許請求の範囲から逸脱することなく、本発明の方法で採用される、装置又は薬品、そのメーカー及び等級、製造ラインの位置及び配置等について変更が可能であることを当業者は理解する。

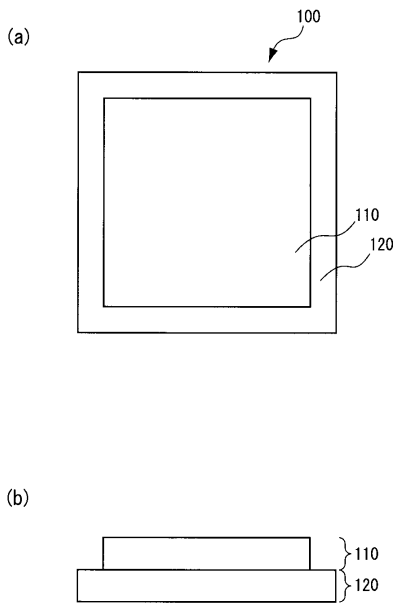
【符号の説明】

【0151】

- 100, 300, 400, 500 積層体
- 110 第一活物質層
- 120 固体電解質層
- 310 負極活物質層
- 320 固体電解質層
- 330 正極活物質層
- 340 集電体層

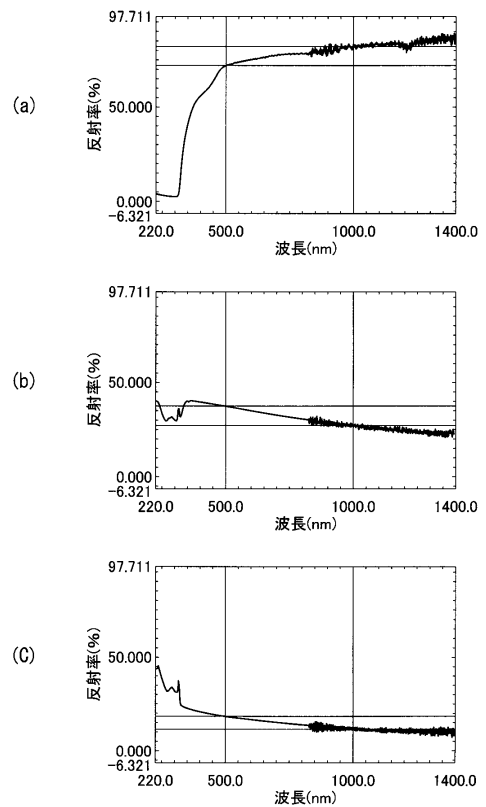
【図1】

図1



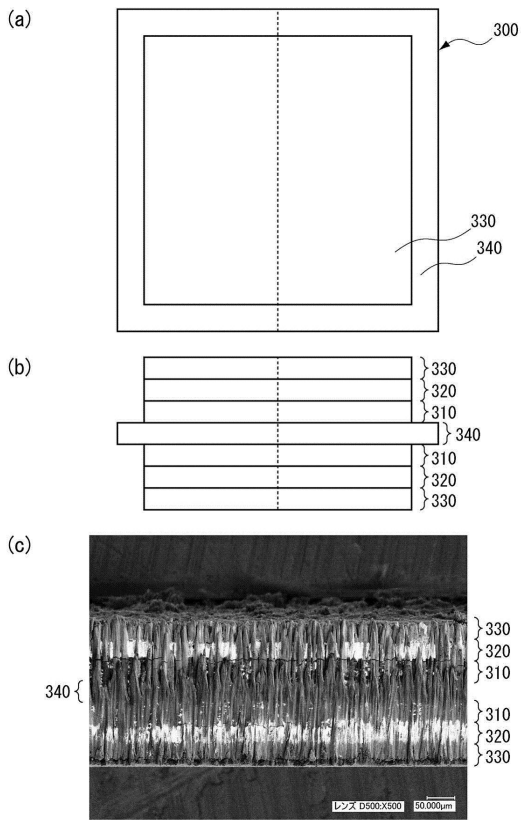
【図2】

図2



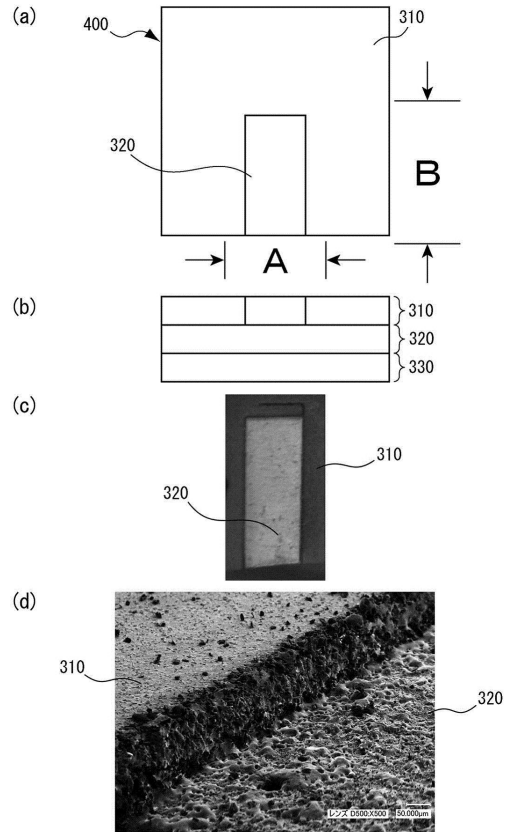
【図3】

図3



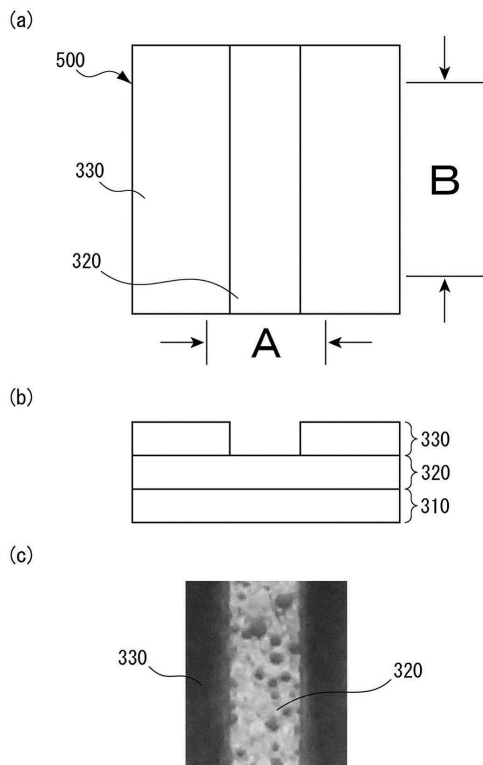
【図4】

図4



【図5】

図5



フロントページの続き

(72)発明者 小島 慎司
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 神野 将志

(56)参考文献 特開2011-243577(JP,A)
国際公開第2013/035519(WO,A1)
特開2015-050153(JP,A)
特開2015-076178(JP,A)
特開2015-069775(JP,A)
特表2014-523106(JP,A)
特開2001-015153(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/0562、10/0585、4/13、4/139