

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6965737号
(P6965737)

(45) 発行日 令和3年11月10日(2021.11.10)

(24) 登録日 令和3年10月25日(2021.10.25)

(51) Int.Cl. F I
 HO 1 M 4/66 (2006.01) HO 1 M 4/66 A
 HO 1 M 10/0562 (2010.01) HO 1 M 10/0562

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2017-251263 (P2017-251263)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成29年12月27日(2017.12.27)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2019-117731 (P2019-117731A)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(43) 公開日	令和1年7月18日(2019.7.18)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
審査請求日	令和2年2月24日(2020.2.24)	(74) 代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
		(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	増山 淳子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極集電体および全固体電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

全固体電池に用いられる電極集電体であって、
 集電層と、酸化アルミニウム層と、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有するコート層とをこの順に有し、
 前記酸化アルミニウム層の前記コート層側の表面に Al - F 結合が存在する、電極集電体。

【請求項2】

前記樹脂が、フッ素元素を含有する、請求項1に記載の電極集電体。

【請求項3】

前記酸化アルミニウム層が、開口部を有し、
 前記開口部において、前記集電層および前記コート層が接触している、請求項1または請求項2に記載の電極集電体。

【請求項4】

前記酸化アルミニウム層の厚さが、10nm~1000nmの範囲内である、請求項1から請求項3までのいずれかの請求項に記載の電極集電体。

【請求項5】

前記集電層が、Al元素を含有する、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電極集電体。

【請求項6】

正極集電体、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層および負極集電体をこの順に有する全固体電池であって、

前記正極集電体および前記負極集電体の少なくとも一方が、請求項 1 から請求項 5 までのいずれかの請求項に記載の電極集電体である、全固体電池。

【請求項 7】

全固体電池に用いられる電極集電体の製造方法であって、

集電層および酸化アルミニウム層を有する前駆部材を準備する準備工程と、

前記前駆部材の前記酸化アルミニウム層側の面に、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有し、かつ、フッ素元素を含有する組成物を塗工し、熱処理することによりコート層を形成するコート層形成工程と、を有し、

前記コート層形成工程における前記熱処理により、前記酸化アルミニウム層に Al - F 結合を形成する、電極集電体の製造方法。

【請求項 8】

前記コート層形成工程における前記熱処理の温度が、85 以上である、請求項 7 に記載の電極集電体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、全固体電池に用いられる電極集電体に関する。

【背景技術】

【0002】

全固体電池は、正極活物質層および負極活物質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。全固体電池に、PTC (Positive Temperature Coefficient) 機能を有する膜を設ける技術が知られている。

【0003】

例えば、特許文献 1 には、正極集電体と正極活物質層との間、および、負極集電体と負極活物質層との間の少なくとも一方に、導電材および樹脂を有する PTC 膜を有する全固体電池が開示されている。この技術は、内部短絡が生じた場合に電池反応を停止させることが可能な全固体電池を提供することを課題としている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2017 - 130283 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

全固体電池の安全性を評価する方法として、釘刺し試験が知られている。釘刺し試験は、導電性の釘を全固体電池に刺し、電池内で内部短絡が生じたときの変化（例えば温度変化）を観察する試験である。釘刺し試験により、正極集電体および負極集電体が接触すると、短絡部の抵抗（短絡抵抗）が小さいため、ジュール発熱が発生し、電池温度が上昇する虞がある。

【0006】

そこで、本発明者は、正極集電体および負極集電体の少なくとも一方の表面に、酸化アルミニウム層を形成することを試みた。さらに、酸化アルミニウム層の表面に、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有するコート層を形成することを試みた。酸化アルミニウム層およびコート層を設けた全固体電池に対して釘刺し試験を行ったところ、短絡抵抗が大きくなることが確認された。

【0007】

一方、釘刺し試験において、電池に加わる荷重を増加させた場合、コート層が酸化アル

10

20

30

40

50

ミニウム層から剥離しやすくなるという知見が得られた。釘刺し時にコート層が酸化アルミニウム層から剥離すると、短絡抵抗の増加効果が発揮されにくくなる。本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、コート層および酸化アルミニウム層の剥離を抑制した電極集電体を提供すること主目的とする。

【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、全固体電池に用いられる電極集電体であって、集電層と、酸化アルミニウム層と、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有するコート層とをこの順に有し、上記酸化アルミニウム層にAl-F結合が存在する、電極集電体を提供する。

10

【0009】

本開示によれば、酸化アルミニウム層にAl-F結合が存在することにより、コート層および酸化アルミニウム層の剥離を抑制した電極集電体とすることができる。

【0010】

上記開示においては、上記樹脂が、フッ素元素を含有していても良い。

【0011】

上記開示においては、上記酸化アルミニウム層が、開口部を有し、上記開口部において、上記集電層および上記コート層が接触していても良い。

【0012】

上記開示においては、上記酸化アルミニウム層の厚さが、10nm~1000nmの範囲内であっても良い。

20

【0013】

上記開示においては、上記集電層が、Al元素を含有していても良い。

【0014】

また、本開示においては、正極集電体、正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層および負極集電体をこの順に有する全固体電池であって、上記正極集電体および上記負極集電体の少なくとも一方が、上述した電極集電体である、全固体電池を提供する。

【0015】

本開示によれば、上述した電極集電体を用いることで、コート層および酸化アルミニウム層が剥離しにくい全固体電池とすることができる。

30

【0016】

また、本開示においては、全固体電池に用いられる電極集電体の製造方法であって、集電層および酸化アルミニウム層を有する前駆部材を準備する準備工程と、上記前駆部材の上記酸化アルミニウム層側の面に、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有し、かつ、フッ素元素を含有する組成物を塗工し、熱処理することによりコート層を形成するコート層形成工程と、を有し、上記コート層形成工程における上記熱処理により、上記酸化アルミニウム層にAl-F結合を形成する、電極集電体の製造方法を提供する。

【0017】

本開示によれば、熱処理により、酸化アルミニウム層にAl-F結合を形成することにより、コート層および酸化アルミニウム層の剥離を抑制した電極集電体を得ることができる。

40

【0018】

上記開示においては、上記コート層形成工程における上記熱処理の温度が、85以上であっても良い。

【発明の効果】

【0019】

本開示の電極集電体は、コート層および酸化アルミニウム層の剥離を抑制できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0020】

50

- 【図1】本開示の電極集電体を例示する概略断面図である。
 【図2】本開示の電極集電体を例示する概略断面図である。
 【図3】本開示の全固体電池を例示する概略断面図である。
 【図4】本開示の電極集電体の製造方法を例示する概略断面図である。
 【図5】評価用電池の製造方法を説明する概略断面図である。
 【図6】釘刺し試験を説明する概略斜視図である。
 【図7】釘刺し試験における電圧プロファイルを例示するグラフである。
 【図8】釘刺し試験後の釘貫通部の観察画像である。
 【図9】接着力測定を説明する概略断面図である。
 【図10】接着力測定の結果である。
 【図11】XPS測定の結果である。
 【図12】FE-SEM観察の結果である。
 【図13】FE-SEM観察の結果である。
 【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本開示の電極集電体および全固体電池について、詳細に説明する。

【0022】

A. 電極集電体

図1は、本開示の電極集電体を例示する概略断面図である。図1に示される電極集電体10は、集電層1と、酸化アルミニウム層2と、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有するコート層3と、をこの順に有する。電極集電体10は、酸化アルミニウム層2にAl-F結合が存在することを一つの特徴とする。

【0023】

本開示によれば、酸化アルミニウム層にAl-F結合が存在することにより、コート層および酸化アルミニウム層の剥離を抑制した電極集電体とすることができる。

【0024】

上述したように、釘刺し試験では、導電性の釘を全固体電池に刺し、電池内で内部短絡が生じたときの变化(例えば温度変化)を観察する。正極集電体および負極集電体は、その機能上、抵抗が小さい部材であるため、釘刺し時に、正極集電体および負極集電体が接触すると、短絡抵抗が小さくなる。その結果、ジュール発熱が発生し、電池温度が上昇する虞がある。

【0025】

そこで、本発明者は、正極集電体および負極集電体の少なくとも一方の表面に、酸化アルミニウム層を形成することを試みた。さらに、酸化アルミニウム層の表面に、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有するコート層を形成することを試みた。酸化アルミニウムは抵抗が大きく、コート層に含まれる無機フィラーも抵抗が大きい。そのため、酸化アルミニウム層およびコート層を設けることで、短絡抵抗が大きくなると考えられる。

【0026】

一方、釘刺し試験において、電池に加わる荷重を増加させた場合、コート層が酸化アルミニウム層から剥離しやすくなるという知見が得られた。釘刺し時にコート層が酸化アルミニウム層から剥離すると、短絡抵抗の増加効果が発揮されにくくなる。これに対して、本開示の電極集電体は、酸化アルミニウム層にAl-F結合が存在することにより、コート層および酸化アルミニウム層の接着力が増加する。そのため、釘刺し時にコート層が酸化アルミニウム層から剥離しにくくなり、短絡抵抗の増加効果がより発揮されやすい。

以下、本開示の電極集電体について、構成ごとに説明する。

【0027】

1. 集電層

集電層は、集電体の主たる機能(集電機能)を有する層である。集電層は、金属元素を含有することが好ましい。金属元素は、特に限定されないが、例えばAl元素、Cu元素、Fe元素、Ti元素、Ni元素、Zn元素、Cr元素、Co元素、Au元素、Pt元素

10

20

30

40

50

が挙げられる。集電層は、上記金属元素の単体であっても良く、上記金属元素を主成分として含有する合金であっても良い。中でも、集電層は、少なくともAl元素を含有することが好ましい。特に、金属集電層は、Al単体、または、Al元素を主成分とする合金であることが好ましい。

【0028】

集電層の形状としては、例えば、箔状が挙げられる。集電層の厚さは、例えば、0.1 μm以上であり、1 μm以上であっても良い。集電層が薄すぎると、集電機能が低くなる可能性がある。一方、集電層の厚さは、例えば、1 mm以下であり、100 μm以下であっても良い。集電層が厚すぎると、全固体電池のエネルギー密度が低くなる可能性がある。

10

【0029】

2. 酸化アルミニウム層

酸化アルミニウム層は、集電層およびコート層の間に形成される層であり、通常は、集電層よりも抵抗が大きい。

【0030】

酸化アルミニウム層は、Al元素およびO元素を含有する層である。さらに、酸化アルミニウム層に含まれるAl元素は、F元素と反応し、Al-F結合が形成されている。すなわち、酸化アルミニウム層には、Al-F結合が存在する。Al-F結合の存在は、後述する実施例に記載するように、X線光電子分光(XPS)測定により確認できる。

【0031】

酸化アルミニウム層は、例えば、Al元素を含有する集電層の表面に、酸化処理を行うことにより、得ることができる。酸化処理により得られた酸化アルミニウム層(酸化被膜)は、集電層との密着性が高い。

20

【0032】

酸化処理の一例としては、液相酸化処理が挙げられる。液相酸化処理としては、例えば、ペーマイト処理が挙げられる。ペーマイト処理は、高温の水溶液中で、アルミニウムの表面に酸化被膜(水和酸化被膜)を形成する方法である。酸化処理の他の例としては、陽極酸化処理が挙げられる。陽極酸化処理は、陽極における電気化学的な酸化を利用した処理である。陽極酸化処理としては、例えば、アルマイト処理が挙げられる。アルマイト処理は、電気化学的な酸化を利用してアルミニウムの表面に酸化被膜(陽極酸化被膜)を形成する方法である。また、酸化処理の他の例としては、気相酸化処理が挙げられ、典型的には、大気中での熱処理が挙げられる。

30

【0033】

また、酸化アルミニウム層は、例えば、酸化アルミニウム粒子を含有する組成物を塗工することにより、得ることができる。組成物は分散媒を含有していても良いが、その場合は、塗工後に乾燥により分散媒を除去することが好ましい。

【0034】

酸化アルミニウム層の厚さは、例えば、10 nm以上であり、30 nm以上であっても良く、70 nm以上であっても良く、100 nm以上であっても良い。酸化アルミニウム層が薄すぎると、短絡抵抗を効果的に増加できない可能性がある。一方、酸化アルミニウム層の厚さは、例えば、1000 nm以下であり、300 nm以下であっても良く、130 nm以下であっても良い。

40

【0035】

酸化アルミニウム層の表面粗さ R_a は、例えば、20 nm以上であり、25 nm以上であっても良く、30 nm以上であっても良い。酸化アルミニウム層の表面粗さ R_a を所定の値以上とすることで、例えば、電池作製時のプレス圧、および、全固体電池の拘束圧の少なくとも一方により、酸化アルミニウム層の凹部にコート層が食い込み、後述するように、コート層と集電層とが接触した状態を得ることができる。一方、酸化アルミニウム層の表面粗さ R_a は、例えば、200 nm以下であり、50 nm以下であっても良い。

【0036】

50

3. コート層

コート層は、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有する層である。

【0037】

導電性材料としては、例えば、炭素材料、金属材料が挙げられ、炭素材料が好ましい。炭素材料としては、例えば、ファーンズブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー等の炭素繊維、活性炭、グラファイト、グラフェン、フラーレン等が挙げられる。導電性材料の形状は、例えば、粒子状が挙げられる。

【0038】

コート層における導電性材料の割合は、例えば、5体積%~90体積%の範囲内であることが好ましい。例えば電極集電体におけるコート層と、対向する集電体との接触抵抗を高くするという観点においては、コート層における導電性材料の割合が、少ないことが好ましい。この場合、コート層における導電性材料の割合は、例えば、30重量%以下であり、20重量%以下であっても良く、10重量%以下であっても良い。

10

【0039】

コート層は、導電性材料に加えて樹脂を含有する。樹脂は、フッ素を含有することが好ましい。化学的安定性が高く、Al-F結合のF源となり得るためである。フッ素を含有する樹脂としては、例えば、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)が挙げられる。

【0040】

また、樹脂は、熱可塑性樹脂であっても良い。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、アクリロニトリルブタジエンスチレン(ABS)樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアセタール等が挙げられる。また、上記樹脂として、SBR(スチレンブタジエンゴム)、ABR(アクリロニトリルブタジエンゴム)、BR(ブチレンゴム)等のゴムを用いても良い。

20

【0041】

樹脂の融点は、例えば、80~300の範囲内である。コート層における樹脂の割合は、例えば、5体積%~90体積%の範囲内であることが好ましい。

【0042】

コート層は、導電性材料に加えて無機フィラーを含有する。無機フィラーは、通常、抵抗が高いため、短絡抵抗を大きくできる。また、無機フィラーは硬いため、全固体電池に拘束圧力が付与されている場合であっても、PTC機能を発揮しやすくなる。PTCとは、Positive Temperature Coefficientを意味し、温度上昇に伴って、抵抗が正の係数を持って変化する特性をいう。

30

【0043】

コート層に含まれる樹脂は、温度上昇に伴って体積膨張し、コート層の抵抗を増加させることができる。しかしながら、全固体電池では、通常、厚さ方向に沿って拘束圧を付与しているため、拘束圧の影響を受けて樹脂が変形または流動し、十分なPTC機能を発揮できない場合がある。これに対して、コート層に硬い無機フィラーを添加することで、拘束圧の影響を受けた場合であっても、良好なPTC特性を発揮できる。

40

【0044】

なお、全固体電池に付与される拘束圧は、例えば、0.1MPa以上であり、1MPa以上であっても良く、5MPa以上であっても良い。一方、拘束圧は、例えば、100MPa以下であり、50MPa以下であっても良く、20MPa以下であっても良い。

【0045】

無機フィラーとしては、例えば、金属酸化物、金属窒化物が挙げられる。金属酸化物としては、例えば、アルミナ、ジルコニア、シリカ等が挙げられ、金属窒化物としては、例えば、窒化ケイ素が挙げられる。無機フィラーの平均粒径(D_{50})は、例えば、50nm~5 μ mの範囲内であり、100nm~2 μ mの範囲内であっても良い。また、コート

50

層における無機フィラーの含有量は、例えば、40体積%以上であり、50体積%以上であっても良く、60体積%以上であっても良い。一方、コート層における無機フィラーの含有量は、例えば、85体積%以下であり、80体積%以下であっても良い。

【0046】

コート層は、電子伝導度が高い層であることが好ましい。25 におけるコート層の電子伝導度は、例えば $2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上であり、 $3 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 以上であっても良い。一方、25 におけるコート層の電子伝導度は、例えば 50 S/cm 以下である。コート層の電子伝導度は、酸化アルミニウム層の電子伝導度よりも大きいことが好ましい。また、コート層の電子伝導度は、集電層の電子伝導度よりも小さいことが好ましい。

10

【0047】

コート層の厚さは、例えば、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であり、 $1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。一方、コート層の厚さは、例えば、 $30 \mu\text{m}$ 以下である。また、コート層の厚さは、酸化アルミニウム層の厚さよりも大きいことが好ましい。コート層および集電層の電子の移動がスムーズになるからである。コート層の厚さを T_C とし、酸化アルミニウム層の厚さを T_A とした場合、酸化アルミニウム層の厚さに対するコート層の厚さの割合 (T_C / T_A) は、例えば $6 \sim 300$ の範囲内であり、 $10 \sim 200$ の範囲内であっても良い。

【0048】

4. 電極集電体

本開示の電極集電体は、上述した集電層、酸化アルミニウム層およびコート層を有する。中でも、本開示においては、酸化アルミニウム層が開口部を有し、その開口部において、集電層およびコート層が接触していることが好ましい。全固体電池の短絡抵抗を大きくしつつ、通常使用時の電池抵抗を小さくできるからである。

20

【0049】

酸化アルミニウム層は電子抵抗が大きいため、酸化アルミニウム層を設けることで、全固体電池の短絡抵抗を大きくできる。その反面、通常使用時の電池抵抗も大きくなる傾向にある。これに対して、酸化アルミニウム層の開口部において、集電層およびコート層（導電性材料を含有する層）を接触させることにより、全固体電池の短絡抵抗を大きくしつつ、通常使用時の電池抵抗を小さくできる。

【0050】

図2(a)に示される電極集電体10は、集電層1、酸化アルミニウム層2およびコート層3をこの順に有する。さらに、酸化アルミニウム層2が開口部Xを有し、開口部Xにおいて、集電層1およびコート層3が接触している。図2(a)に示される開口部Xは、例えば、集電層1の表面に酸化処理を行い、酸化アルミニウム層（酸化被膜）2を形成することにより、得ることができる。なお、典型的な酸化被膜は、疎な領域および密な領域が混在しており、疎な領域の一部に、微小な開口部Xが形成される。一方、図2(b)に示される開口部Xは、例えば、集電層1の表面に、パターン状の酸化アルミニウム層2を形成することにより得ることができる。

30

【0051】

例えば図2(b)に例示すように、開口部Xの幅をWとした場合、Wの値は、例えば $0.1 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ の範囲内であり、 $0.5 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ の範囲内であっても良い。また、開口部Xの面積率（開口部の総面積 / (開口部 + 非開口部の総面積)）は、例えば $0.1\% \sim 2\%$ の範囲内であり、 $0.5\% \sim 1\%$ の範囲内であっても良い。また、開口部の平面視形状は特に限定されないが、例えば、ランダム状、ストライプ状、ドット状が挙げられる。

40

【0052】

本開示の電極集電体は、通常、コート層側の表面が、固体電解質層と対向するように配置される。また、電極集電体は、通常、全固体電池に用いられる。電極集電体は、正極集電体であっても良く、負極集電体であっても良い。

【0053】

50

B．全固体電池

図3は、本開示の全固体電池の一例を示す概略断面図である。図3に示される全固体電池100は、正極活物質を含有する正極活物質層11と、負極活物質を含有する負極活物質層12と、正極活物質層11および負極活物質層12の間に形成された固体電解質層13と、正極活物質層11の集電を行う正極集電体14と、負極活物質層12の集電を行う負極集電体15と、を有する。すなわち、全固体電池100は、厚さ方向において、正極集電体14、正極活物質層11、固体電解質層13、負極活物質層12および負極集電体15をこの順に有する。本開示においては、正極集電体14および負極集電体15の少なくとも一方が、上述した電極集電体であることを大きな特徴とする。

【0054】

10

本開示によれば、上述した電極集電体を用いることで、コート層および酸化アルミニウム層が剥離しにくい全固体電池とすることができる。

【0055】

1．正極集電体および負極集電体

正極集電体および負極集電体の少なくとも一方は、上記「A．電極集電体」に記載された電極集電体である。正極集電体のみが上述した電極集電体であっても良く、負極集電体のみが上述した電極集電体であっても良い。また、正極集電体および負極集電体の両方が上述した電極集電体であっても良い。この場合、正極集電体の集電層、および、負極集電体の集電層は、同じ金属元素を含有していても良く、異なる金属元素を含有していても良い。

20

【0056】

また、正極集電体および負極集電体の接触抵抗は、高圧状態においても大きいことが好ましい。なお、「正極集電体および負極集電体の接触抵抗」とは、以下のように定義される。正極集電体および負極集電体の一方が、上述した電極集電体である場合、「正極集電体および負極集電体の接触抵抗」とは、電極集電体のコート層と、他方の集電体とを接触させた場合の抵抗をいう。一方、正極集電体および負極集電体の両方が、上述した電極集電体である場合、「正極集電体および負極集電体の接触抵抗」とは、一方の電極集電体のコート層と、他方の電極集電体のコート層とを接触させた場合の抵抗をいう。100MPaの圧力下における正極集電体および負極集電体の接触抵抗は、例えば、 0.5 cm^2 以上であり、 1.1 cm^2 以上であっても良い。

30

【0057】

また、正極集電体および負極集電体の一方が、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有するコート層を有する電極集電体であり、正極集電体および負極集電体の他方が、Cu元素を含有する集電体であっても良い。無機フィラーを含有するコート層と、Cu元素を含有する集電体とは接触抵抗が大きいため、短絡抵抗も大きくできる。

【0058】

2．正極活物質層

正極活物質層は、正極活物質を少なくとも含有し、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材、結着材および増粘材の少なくとも一つを含有していても良い。

【0059】

40

正極活物質は、特に限定されないが、例えば、酸化物活物質が挙げられる。酸化物活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の岩塩層状型活物質、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiNiPO_4 、 LiCoPO_4 等のオリビン型活物質が挙げられる。また、酸化物活物質として、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （Mは、Al、Mg、Co、Fe、Ni、Znの少なくとも一種、 $0 < x + y < 2$ ）で表されるLiMnスピネル活物質、チタン酸リチウム等を用いても良い。

【0060】

また、正極活物質の表面には、Liイオン伝導性酸化物を含有するコート層が形成され

50

ていても良い。正極活物質と、固体電解質材料との反応を抑制できるからである。Liイオン伝導性酸化物としては、例えば、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_3PO_4 が挙げられる。コート層の厚さは、例えば、 $0.1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ の範囲内であり、 $1\text{nm} \sim 20\text{nm}$ の範囲内であっても良い。正極活物質表面におけるコート層の被覆率は、例えば、50%以上であり、80%以上であっても良い。

【0061】

固体電解質材料は、特に限定されないが、例えば、硫化物固体電解質材料、酸化物固体電解質材料等の無機固体電解質材料が挙げられる。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。）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。

【0062】

特に、硫化物固体電解質材料は、 Li 、 A （ A は、 P 、 Si 、 Ge 、 Al および B の少なくとも一種である）、および S を含有するイオン伝導体を備えることが好ましい。さらに、上記イオン伝導体は、オルト組成のアニオン構造（ PS_4^{3-} 構造、 SiS_4^{4-} 構造、 GeS_4^{4-} 構造、 AlS_3^{3-} 構造、 BS_3^{3-} 構造）をアニオンの主成分として有することが好ましい。化学安定性の高い硫化物固体電解質材料とすることができるからである。オルト組成のアニオン構造の割合は、イオン伝導体における全アニオン構造に対して、70mol%以上であることが好ましく、90mol%以上であることがより好ましい。オルト組成のアニオン構造の割合は、ラマン分光法、NMR、XPS等により決定することができる。

【0063】

硫化物固体電解質材料は、上記イオン伝導体に加えて、ハロゲン化リチウムを含有していても良い。ハロゲン化リチウムとしては、例えば、 LiF 、 LiCl 、 LiBr および LiI が挙げられ、中でも、 LiCl 、 LiBr および LiI が好ましい。硫化物固体電解質材料における LiX （ $X = \text{F}$ 、 I 、 Cl 、 Br ）の割合は、例えば、5mol%～30mol%の範囲内であり、15mol%～25mol%の範囲内であっても良い。

【0064】

固体電解質材料は、結晶性材料であっても良く、非晶質材料であっても良い。また、固体電解質材料は、ガラスであっても良く、結晶化ガラス（ガラスセラミックス）であっても良い。固体電解質材料の形状としては、例えば粒子状が挙げられる。

【0065】

導電化材としては、例えば、アセチレンブラック（ AB ）、ケッチェンブラック（ KB ）、炭素繊維、カーボンナノチューブ（ CNT ）、カーボンナノファイバー（ CNF ）等の炭素材料が挙げられる。また、結着材としては、例えば、ブチレンゴム（ BR ）、スチレンブタジエンゴム（ SBR ）等のゴム系結着材、ポリフッ化ビニリデン（ PVdF ）等のフッ化物系結着材が挙げられる。

【0066】

また、正極活物質層の厚さは、例えば、 $0.1\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$ の範囲内であり、 $0.1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であっても良い。

【0067】

3. 負極活物質層

負極活物質層は、負極活物質を少なくとも含有し、必要に応じて、固体電解質材料、導

10

20

30

40

50

電化材、結着材および増粘材の少なくとも一つを含有していても良い。

【0068】

負極活物質は、特に限定されないが、例えば、金属活物質、炭素活物質、酸化物活物質が挙げられる。金属活物質としては、例えば、金属単体、金属合金が挙げられる。金属活物質に含まれる金属元素としては、例えば、Si、Sn、In、Al等が挙げられる。金属合金は、上記金属元素を主成分として含有する合金であることが好ましい。Si合金としては、例えばSi-Al系合金、Si-Sn系合金、Si-In系合金、Si-Ag系合金、Si-Pb系合金、Si-Sb系合金、Si-Bi系合金、Si-Mg系合金、Si-Ca系合金、Si-Ge系合金、Si-Pb系合金が挙げられる。なお、例えばSi-Al系合金とは、少なくともSiおよびAlを含有する合金を意味し、SiおよびAlのみを含有する合金であっても良く、さらに別の金属元素を含有する合金であっても良い。Si-Al系合金以外の合金についても同様である。金属合金は、2成分系合金であっても良く、3成分系以上の多成分系合金であっても良い。

10

【0069】

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(MCMB)、高配向性グラファイト(HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等が挙げられる。また、酸化物活物質としては、例えば、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等のチタン酸リチウムが挙げられる。

【0070】

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(D_{50})は、例えば10nm~50 μ mの範囲内であり、100nm~20 μ mの範囲内であっても良い。負極活物質層における負極活物質の割合は、例えば50重量%以上であり、60重量%~99重量%の範囲内であっても良い。

20

【0071】

負極活物質層に用いられる固体電解質材料、結着材および粘着材については、上記「2.正極活物質層」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。負極活物質層の厚さは、例えば、0.1 μ m~300 μ mの範囲内であり、0.1 μ m~100 μ mの範囲内であっても良い。

【0072】

4. 固体電解質層

固体電解質層は、正極活物質層および負極集電体の間に形成される層である。また、固体電解質層は、固体電解質材料を少なくとも含有し、必要に応じて、結着材をさらに含有していても良い。固体電解質層に用いられる固体電解質材料および結着材については、上記「2.正極活物質層」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。

30

【0073】

固体電解質層における固体電解質材料の含有量は、例えば、10重量%~100重量%の範囲内であり、50重量%~100重量%の範囲内であっても良い。また、固体電解質層の厚さは、例えば、0.1 μ m~300 μ mの範囲内であり、0.1 μ m~100 μ mの範囲内であっても良い。

【0074】

5. 全固体電池

本開示の全固体電池は、全固体リチウムイオン電池であることが好ましい。また、全固体電池は、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、例えば車載用電池として有用だからである。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、円筒型および角型が挙げられる。また、本開示の全固体電池は、正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層を有する発電要素を複数積層した積層電池であっても良い。積層電池は、各発電要素を並列に接続した電池であっても良く、各発電要素を直列に接続した電池であっても良い。

40

【0075】

C. 電極集電体の製造方法

50

図4は、本開示の電極集電体の製造方法を例示する概略断面図である。図4においては、まず、A1箔である集電層1を準備する(図4(a))。次に、集電層1の一方の表面に、酸化処理を行い、酸化アルミニウム層2を形成する(図4(b))。このようにして、集電層1および酸化アルミニウム層2を有する前駆部材4を準備する。次に、前駆部材4の酸化アルミニウム層2側の面に、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有し、かつ、フッ素元素を含有する組成物を塗工し、熱処理することによりコート層3を形成する(図4(c))。この熱処理により、酸化アルミニウム層2にAl-F結合を形成し、電極集電体10を得る。

【0076】

本開示によれば、熱処理により、酸化アルミニウム層にAl-F結合を形成することにより、コート層および酸化アルミニウム層の剥離を抑制した電極集電体を得ることができる。

10

以下、本開示の電極集電体の製造方法について、工程ごとに説明する。

【0077】

1. 準備工程

本開示における準備工程は、集電層および酸化アルミニウム層を有する前駆部材を準備する工程である。前駆部材は、自ら作製しても良く、購入しても良い。集電層および酸化アルミニウム層については、上記「A. 電極集電体」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。

【0078】

2. 熱処理工程

本開示における熱処理工程は、上記前駆部材の酸化アルミニウム層側の面に、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有し、かつ、フッ素元素を含有する組成物(コート層形成用組成物)を塗工し、熱処理することによりコート層を形成する工程である。さらに、この熱処理により、酸化アルミニウム層にAl-F結合を形成する。

20

【0079】

「前駆部材の酸化アルミニウム層側の面」とは、酸化アルミニウム層を基準として、集電層とは反対側に位置する前駆部材の面をいう。

【0080】

コート層形成用組成物は、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有する。これらの材料については、上記「A. 電極集電体」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、コート層形成用組成物は、分散媒を含有することが好ましい。さらに、コート層形成用組成物は、フッ素元素を含有する。フッ素元素は、Al-F結合のF源となる。

30

【0081】

本開示においては、導電性材料、樹脂および無機フィラーの少なくとも一つが、フッ素元素を含有することが好ましい。特に、樹脂がフッ素元素を含有することが好ましい。なお、本開示においては、導電性材料、樹脂および無機フィラーがフッ素元素を含有しなくても良い。例えば、任意のフッ化物を、別途コート層形成用組成物に添加することで、熱処理の際にAl-F結合を形成することができる。

40

【0082】

コート層形成用組成物を塗工する方法としては、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。また、塗工したコート層形成用組成物に対して、熱処理を行い、酸化アルミニウム層にAl-F結合を形成する。熱処理温度は、例えば60以上であり、85以上であっても良い。一方、熱処理温度は、例えば200以下である。また、熱処理時間は、例えば1分間~5分間の範囲内である。

【0083】

3. 電極集電体

上述した製造方法により得られる電極集電体については、上記「A. 電極集電体」に記載

50

載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

【0084】

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開示の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0085】

[比較例1]

(正極の作製)

転動流動式コーティング装置(パウレック製)を用いて、大気環境において正極活物質(Li_{1.15}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}W_{0.005}O₂)にLiNbO₃をコーティングした。その後、大気環境において焼成を行い、正極活物質の表面にLiNbO₃を含有するコート層を形成した。これにより、表面にコート層を有する正極活物質を得た。

10

【0086】

次に、ポリプロピレン(PP)製容器に、酪酸ブチルと、PVdF系バインダー(クレハ製)の5重量%酪酸ブチル溶液と、得られた正極活物質と、硫化物固体電解質材料(LiIおよびLiBrを含むLi₂S-P₂S₅系ガラスセラミックス、平均粒径D₅₀=0.8μm)と、導電化材(気相成長炭素繊維、VGCF、昭和電工製)とを正極活物質：硫化物固体電解質材料：導電化材：バインダー=85：13：1：1の重量比で添加した。次に、超音波分散装置(エスエムテ製UH-50)でPP製容器を30秒間撹拌した。次に、PP製容器を振とう器(柴田科学製、TTM-1)で3分間振とうさせ、さらに超音波分散装置で30秒間撹拌し、塗工液を得た。

20

【0087】

次に、Al箔(厚さ15μm、UACJ製1N30)を準備した。得られた塗工液を、振とう器(柴田科学製、TTM-1)で3分間振とうさせ、その後、アプリケーションを用いて、ブレード法によりAl箔上に塗工した。自然乾燥後、100のホットプレート上で30分間乾燥させ、正極集電体の一方の表面上に正極活物質層を形成した。次に、電池サイズに合わせて裁断し、正極を得た。

【0088】

(負極の作製)

PP製容器に、酪酸ブチルと、PVdF系バインダー(クレハ製)の5重量%酪酸ブチル溶液と、負極活物質(シリコン、高純度化学製、平均粒径D₅₀=5μm)と、硫化物固体電解質材料(LiIおよびLiBrを含むLi₂S-P₂S₅系ガラスセラミックス、平均粒径D₅₀=0.8μm)と、導電化材(気相成長炭素繊維、VGCF、昭和電工製)とを負極活物質：硫化物固体電解質材料：導電化材：バインダー=55：42：2：1の重量比で添加した。次に、超音波分散装置(エスエムテ製UH-50)でPP製容器を30秒間撹拌した。次に、PP製容器を振とう器(柴田科学製、TTM-1)で30分間振とうさせ、さらに超音波分散装置で30秒間撹拌し、塗工液を得た。

30

【0089】

次に、図5(a)に示すように、Cu箔(負極集電体15、厚さ12μm、古河電工製、電解Cu箔)を準備した。得られた塗工液を、振とう器(柴田科学製、TTM-1)で3分間振とうさせ、アプリケーションを用いて、ブレード法によりCu箔上に塗工した。自然乾燥後、100のホットプレート上で30分間乾燥させた。これにより、図5(b)に示すように、Cu箔(負極集電体15)の一方の表面上に負極活物質層12を形成した。その後、同様の処理に行い、図5(c)に示すように、Cu箔の他方の表面上に、Cu箔(負極集電体15)の両面に負極活物質層12を形成した。次に、電池サイズに合わせて裁断し、負極を得た。

40

【0090】

(固体電解質層の作製)

50

PP製容器に、ヘプタンと、ブチレンゴム系バインダー（JSR社製）の5重量%ヘプタン溶液と、硫化物固体電解質材料（LiIおよびLiBrを含む $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックス、平均粒径 $D_{50} = 2.5 \mu\text{m}$ ）とを添加した。次に、超音波分散装置（エスエムテール製UH-50）でPP製容器を30秒間攪拌した。次に、PP製容器を振とう器（柴田科学製、TTM-1）で30分間振とうさせ、さらに超音波分散装置で30秒間攪拌し、塗工液を得た。

【0091】

次に、Al箔（日本製箔製）を準備した。得られた塗工液を、振とう器（柴田科学製、TTM-1）で3分間振とうさせ、アプリケーションを用いて、ブレード法によりAl箔上に塗工した。自然乾燥後、100のホットプレート上で30分間乾燥させた。次に、電池サイズに合わせて裁断し、Al箔および固体電解質層を有する転写部材を得た。

10

【0092】

（評価用電池の作製）

得られた2つの転写部材を、それぞれ、負極集電体の両面に形成された負極活物質層上に配置し、冷間等方圧加圧法（CIP法）により、 $4 \text{ ton} / \text{cm}^2$ の圧力でプレスした。その後、転写部材のAl箔を剥離した。これにより、図5（d）に示すように、負極活物質層12上に固体電解質層13を形成した。次に、上記で得られた2つの正極を、それぞれ、負極集電体の両面に形成された固体電解質層上に配置し、冷間等方圧加圧法（CIP法）により、 $4 \text{ ton} / \text{cm}^2$ の圧力でプレスした。これにより、図5（e）に示すように、固体電解質層13上に、正極活物質層11および正極集電体14を形成した。その後、10MPaで拘束し、評価用電池（2積層電池）を得た。

20

【0093】

〔比較例2〕

Al箔（厚さ $15 \mu\text{m}$ 、UACJ製1N30）の表面に、コート層を形成した。まず、導電化材（ファーンズブラック、平均一次粒径 66 nm 、東海カーボン製）、無機ファイラー（アルミナ、昭和電工製CB-P02）およびPVDF（クレハ製KFポリマーL#9130）を、導電化材：無機ファイラー：PVDF = 10：60：30の体積比となるように、N-メチルピロリドン（NMP）と混合し、ペーストを作製した。得られたペーストを、Al箔に対して、乾燥後の厚さが $10 \mu\text{m}$ となるように塗工し、乾燥炉で乾燥（25で6時間乾燥後、85で30秒間乾燥）させ、コート層を形成した。これにより、Al箔（集電層）の表面にコート層を有する正極集電体を得た。25におけるコート層の電子伝導度は $3.8 \times 10^{-2} \text{ S} / \text{cm}$ 程度であった。また、得られた正極集電体を用いたこと以外は、比較例1と同様にして評価用電池を得た。

30

【0094】

〔参考例1〕

Al箔（厚さ $15 \mu\text{m}$ 、UACJ製1N30）に対して、100のアルカリ溶液に20秒間浸漬させるベーマイト処理を行った。これにより、Al箔（集電層）の表面に酸化アルミニウム層を有する正極集電体を得た。その後、比較例2と同様の方法により、酸化アルミニウム層の表面にコート層を形成した。これにより、Al箔（集電層）、酸化アルミニウム層およびコート層をこの順に有する正極集電体を得た。得られた正極集電体を用いたこと以外は、比較例1と同様にして評価用電池を得た。

40

【0095】

〔参考例2〕

ベーマイト処理の処理時間を40秒間に変更したこと以外は、参考例1と同様にして評価用電池を得た。

【0096】

〔評価〕

（酸化アルミニウム層の観察）

比較例1、2および参考例1、2で作製した正極集電体の断面観察結果から、酸化アルミニウム層の厚さを求めた。また、原子間力顕微鏡を用いて、酸化アルミニウム層の表面

50

粗さを求めた。その結果を表 1 に示す。

【 0 0 9 7 】

(短絡抵抗測定)

比較例 1、2 および参考例 1、2 で得られた評価用電池の短絡抵抗を測定した。短絡抵抗測定では、図 6 に示すように、評価用電池 100 を、厚さ 3 mm の Al 板 (図示せず) 上に置き、釘 110 を刺した。釘刺し試験の条件は、以下の通りである。

充電状態：満充電

抵抗計：Hioki製RM3542

釘：SK材 (8 mm、先端角 60°)

釘の速度：0.5 mm / sec

10

【 0 0 9 8 】

釘刺し時の電圧プロファイルから、評価用電池の短絡抵抗を求めた。電圧プロファイルの一例を図 7 に示す。図 7 に示すように、釘刺し時により、評価用電池の電圧は降下する。ここで、初期電圧を V_0 とし、釘刺し時の最小電圧を V とする。また、評価用電池の内部抵抗を予め測定しておき、その内部抵抗を r とする。また、評価用電池の短絡抵抗を R とする。釘刺し時の電圧降下により生じる電流が、全て短絡電流であると仮定すると、 $V/R = (V_0 - V) / r$ の関係が成り立つ。この関係から、評価用電池の短絡抵抗 R が算出できる。その結果を表 1 に示す。なお、表 1 における短絡抵抗の値は、比較例 1 の短絡抵抗を 1 とした場合の相対値である。

【 0 0 9 9 】

20

(電池抵抗測定)

比較例 1、2 および参考例 1、2 で得られた評価用電池の電池抵抗を測定した。電池抵抗測定には、サイクル試験機 (日鉄エレクトックス製 ver8.00) を用いた。その結果を表 1 に示す。なお、表 1 における電池抵抗の値は、比較例 1 の電池抵抗を 1 とした場合の相対値である。

【 0 1 0 0 】

【表 1】

	ペーマイト処理			コート層	短絡抵抗比	電池抵抗比
	処理時間 [秒]	酸化層 の厚さ[nm]	表面粗さRa [nm]			
比較例1	0	0	10	無	1	1
比較例2	0	0	10	有	1.63	1.00
参考例1	20	30	20	有	8.97	1.13
参考例2	40	70	30	有	123	1.36

30

【 0 1 0 1 】

表 1 に示すように、比較例 1 および比較例 2 を比べると、コート層を設けることで、短絡抵抗が大きくなることが確認された。さらに、比較例 2 と、参考例 1、2 とを比べると、酸化アルミニウム層を設けることで、短絡抵抗が大きくなることが確認された。また、参考例 1、2 は、酸化アルミニウム層の開口部において集電層およびコート層が接触しているため、比較例 2 と同等の電池抵抗を維持でき、通常使用時の電池抵抗は小さかった。

40

【 0 1 0 2 】

[参考例 3]

2 積層電池を 3 3 個積層したこと以外は、参考例 1 と同様にして評価用電池 (6 6 積層電池) を得た。

[評価]

(釘刺し試験後の電池観察)

参考例 3 で得られた評価用電池に対して釘刺し試験を行い、その後の釘貫通部の状態を観察した。釘刺し試験の条件は、以下の通りである。

充電状態：満充電

50

抵抗計：Hioki製RM3542

釘：S K材（ 8 mm、先端角60°）

釘の速度：25 mm / sec

【0103】

なお、釘の速度は一定であるため、評価用電池の積層数が大きくなると、評価用電池に加わる荷重は大きくなる。釘貫通部の観察画像を図8に示す。図8に示すように、酸化アルミニウム層が露出した部分が確認された。このことから、コート層が酸化アルミニウム層から剥離したことが確認された。

【0104】

[参考例4]

A1箔（厚さ15 μm、UACJ製1N30）に対して、100 のアルカリ溶液に80秒間浸漬させるペーマイト処理を行った。これにより、A1箔（集電層）の表面に酸化アルミニウム層を有する正極集電体を得た。その後、比較例2と同様の方法により、酸化アルミニウム層の表面にコート層を形成した。これにより、A1箔（集電層）、酸化アルミニウム層およびコート層をこの順に有する正極集電体を得た。

【0105】

[実施例1]

A1箔（厚さ15 μm、UACJ製1N30）に対して、100 のアルカリ溶液に80秒間浸漬させるペーマイト処理を行った。これにより、A1箔（集電層）の表面に酸化アルミニウム層を有する正極集電体を得た。次に、酸化アルミニウム層の表面に、コート層を形成した。比較例2と同様にしてペーストを作製した。得られたペーストを、A1箔に対して、乾燥後の厚さが10 μmとなるように塗工し、電気炉を用い85 で1分間乾燥させ、コート層を形成した。これにより、A1箔（集電層）、酸化アルミニウム層およびコート層をこの順に有する正極集電体を得た。

【0106】

[評価]

（接着力測定）

実施例1および参考例4で作製した正極集電体に対して、接着力測定を行った。接着力測定では、図9に示すように、補強板31の一方の面に、正極集電体14を固定した。その後、正極集電体14のコート層3の表面に、接着剤を用いてスタッドピン32を固定し、鉛直下向きに荷重を加えた。測定装置として薄膜密着強度測定器（Quad group製Romulus）を用い、荷重範囲0～100 kg、荷重増加速度2 kg / 秒の条件で測定した。なお、スタッドピンがコート層に接触する接触部の径は2.7 mmであった。その結果を図10に示す。図10に示すように、参考例4の接着力は140 kgf / cm²であり、実施例1の接着力は205 kgf / cm²であり、接着力は46.5%も増加した。

【0107】

（XPS測定）

実施例1および参考例4で作製した正極集電体に対して、X線光電子分光（XPS）測定を行った。測定装置として全自動走査型X線光電子分光装置（アルバック・ファイ製Quanter SXM）、X線源として単色化AlKを用い、X線出力12.4 W、X線ビームサイズ50 μm、光電子取り出し角45°の条件で測定した。その結果を図11に示す。図11に示すように、実施例1では、酸化アルミニウム層にAl-F結合が存在するが、参考例4では、酸化アルミニウム層にAl-F結合は存在しないことが確認された。すなわち、コート層に含まれるF元素が熱により拡散し、酸化アルミニウム層に含まれるAl元素と反応したことが確認された。コート層に用いられたPVDFは、一般的に化学的安定性が高いことが知られているが、PVDFに含まれるF元素は、意外にも、酸化アルミニウム層に含まれるAl元素と反応し、Al-F結合を形成した。

【0108】

（FE-SEM観察）

実施例1および参考例4で作製した正極集電体に対して、電界放出形走査電子顕微鏡（

10

20

30

40

50

F E - S E M) による観察を行った。観察する断面は、B I B (Broad Ion Beam) 法により作製した。測定装置として F E - S E M 装置 (日立ハイテクノロジー製 S-4800) を用い、加速電圧 4 k V の条件で測定した。その結果を図 1 2 に示す。図 1 2 に示すように、実施例 1 では、コート層から酸化アルミニウム層および集電層 (A 1 箔) に向かって、F 元素が拡散していることが確認された。一方、参考例 4 では、F 元素の拡散は確認されなかった。また、実施例 1 で作製した正極集電体に対して、厚さ方向に沿ってライン分析を行った。その結果を図 1 3 に示す。図 1 3 に示すように、F 元素は、酸化アルミニウム層に偏在していることが確認された。また、酸化アルミニウム層における F 元素の強度の最大値は、コート層内部における F 元素の強度の平均値に比べて 2 倍以上であった。すなわち、実施例 1 および参考例 4 の結果から、集電層と、酸化アルミニウム層と、導電性材料、樹脂および無機フィラーを含有するコート層とをこの順に有する電極集電体において、酸化アルミニウム層に A 1 - F 結合が存在することにより、接着力が向上することが確認された。

10

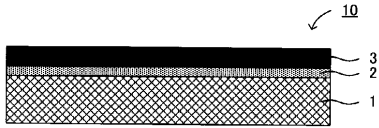
【符号の説明】

【 0 1 0 9 】

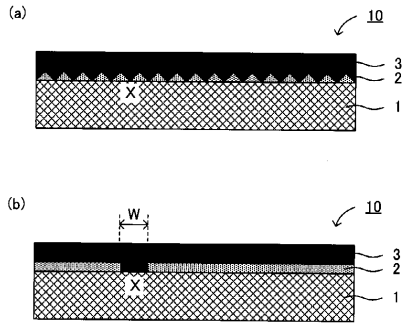
- 1 ... 集電層
- 2 ... 酸化アルミニウム層
- 3 ... コート層
- 1 0 ... 電極集電体
- 1 1 ... 正極活物質層
- 1 2 ... 負極活物質層
- 1 3 ... 固体電解質層
- 1 4 ... 正極集電体
- 1 5 ... 負極集電体
- 1 0 0 ... 全固体電池
- 1 1 0 ... 釘

20

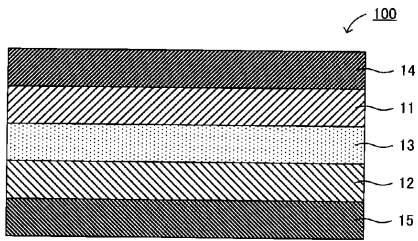
【 図 1 】



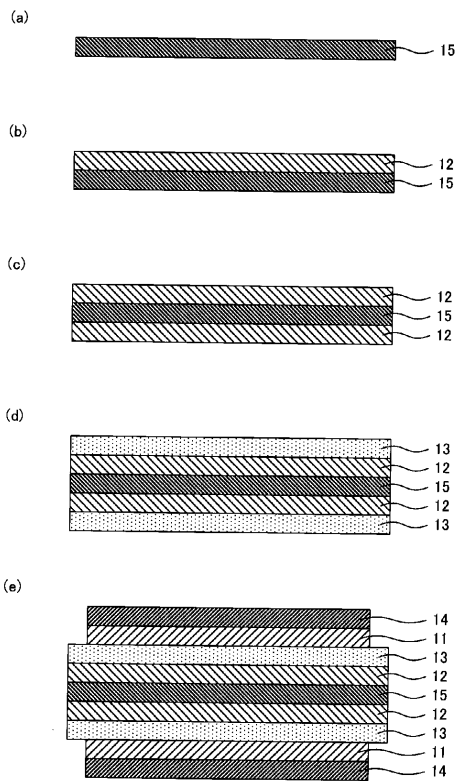
【 図 2 】



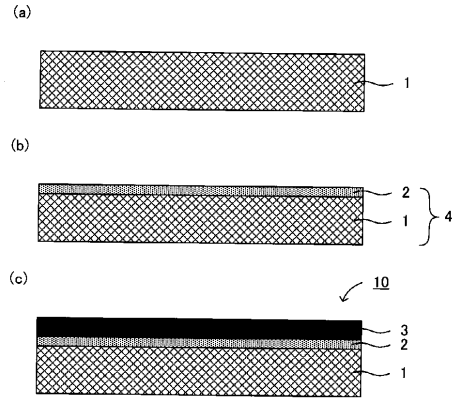
【 図 3 】



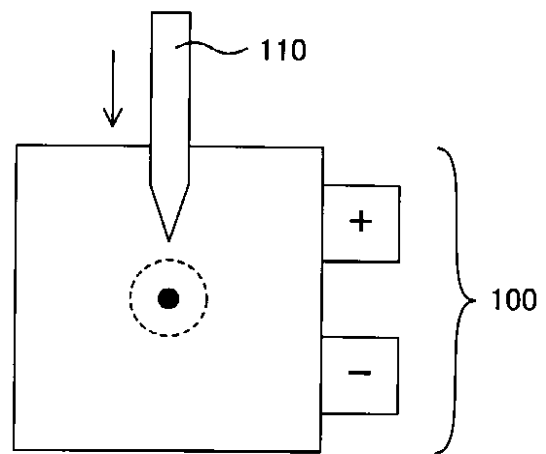
【 図 5 】



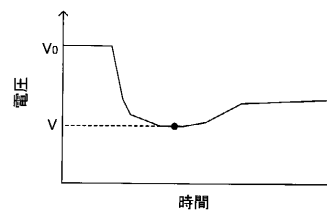
【 図 4 】



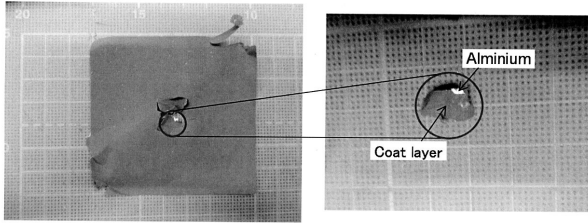
【 図 6 】



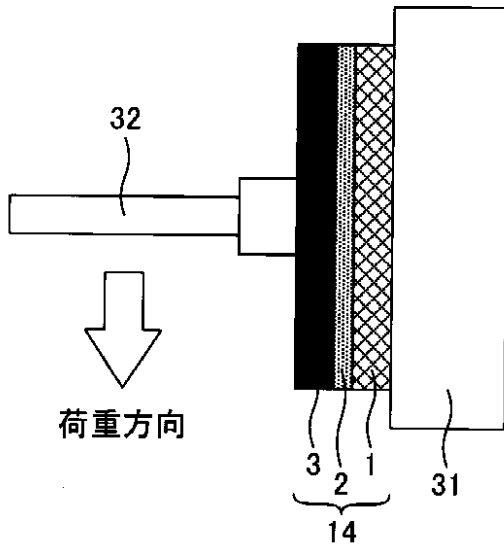
【 図 7 】



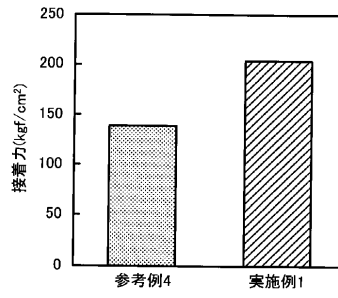
【図8】



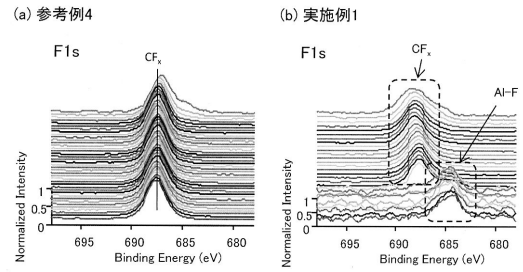
【図9】



【図10】

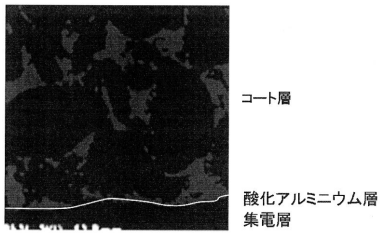


【図11】

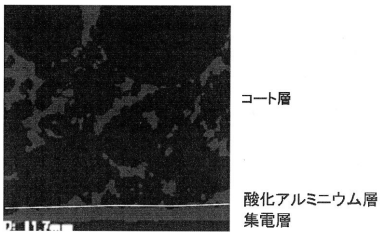


【図12】

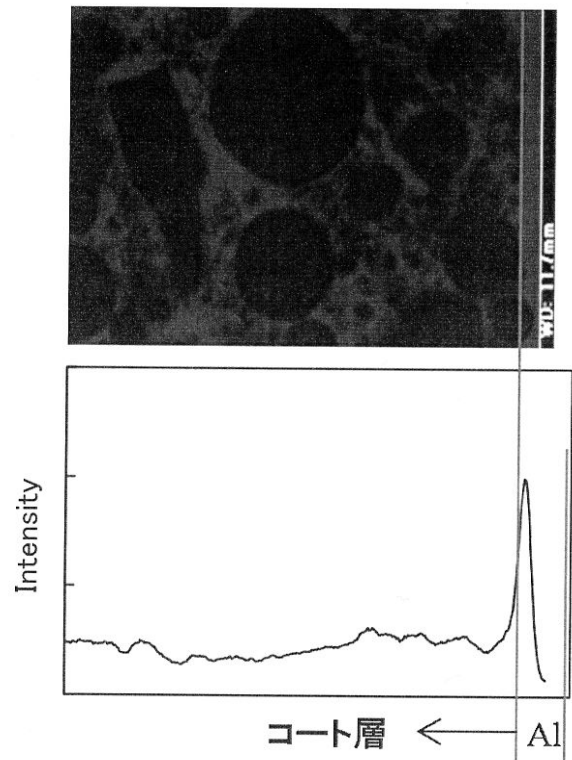
(a) 参考例4



(b) 実施例1



【図13】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-123192(JP,A)
特開2017-201589(JP,A)
特開2003-157852(JP,A)
特開2017-054682(JP,A)
国際公開第2014/157010(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/66
H01M 10/0562