

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6699473号
(P6699473)

(45) 発行日 令和2年5月27日(2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月7日(2020.5.7)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38	Z
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-179021 (P2016-179021)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成28年9月13日 (2016.9.13)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2017-59534 (P2017-59534A)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(43) 公開日	平成29年3月23日 (2017.3.23)		
審査請求日	平成30年10月15日 (2018.10.15)	(74) 代理人	100092624 弁理士 鶴田 準一
(31) 優先権主張番号	特願2015-181094 (P2015-181094)	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(32) 優先日	平成27年9月14日 (2015.9.14)	(74) 代理人	100123593 弁理士 関根 宣夫
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)	(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】 全固体電池システム及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質層、固体電解質層、及び負極活物質層を有している全固体電池と、前記全固体電池の使用時における充放電電圧を制御する制御装置とを有する全固体電池システムであって、

前記負極活物質層中に合金系負極活物質粒子を有しており、

前記合金系負極活物質粒子のアモルファス化率が27.8~82.8%であり、かつ下記の条件を満たす、全固体電池システム：

$$0.32 \leq Z/W \leq 0.60$$

Z：前記全固体電池の制御放電容量 (mAh)

W：合金系負極活物質粒子の理論容量 (mAh/g) × 前記合金系負極活物質粒子全体の重量 (g) × 前記アモルファス化率 (%)。

【請求項2】

前記合金系負極活物質粒子がケイ素粒子である、請求項1に記載の全固体電池システム。

【請求項3】

前記正極活物質層が、リチウム含有金属酸化物である保護コーティングによって被覆されている正極活物質を有している、請求項1又は2に記載の全固体電池システム。

【請求項4】

保護コーティングの前記リチウム含有金属酸化物がニオブ酸リチウムである、請求項3

に記載の全固体電池システム。

【請求項 5】

前記制御装置が充放電電圧を 2.50 V 以上 4.40 V 以下の範囲内で制御する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の全固体電池システム。

【請求項 6】

正極活物質層、固体電解質層、及び負極活物質層を有している全固体電池と、前記全固体電池の使用時における充放電電圧を制御する制御装置とを有する全固体電池システムの製造方法であって、前記正極活物質層、前記固体電解質層、及び合金系負極活物質粒子を有している前記負極活物質層を積層する積層工程、及び前記充放電電圧より高い初期充電電圧まで前記全固体電池を充電する初期充電工程を有する、全固体電池システムの製造方法。

10

【請求項 7】

前記合金系負極活物質粒子がケイ素粒子である、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

前記充放電電圧が 2.50 V 以上 4.40 V 以下の範囲内であり、かつ前記初期充電工程において前記初期充電電圧が 4.45 V より大きく 5.00 V 以下である、請求項 6 又は 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記正極活物質層が、リチウム含有金属酸化物である保護コーティングによって被覆されている正極活物質を有している、請求項 6 ~ 8 のうちいずれか 1 項に記載の方法。

20

【請求項 10】

保護コーティングの前記リチウム含有金属酸化物がニオブ酸リチウムである、請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

下記の条件を満たすように前記初期充電工程を行う、請求項 9 又は 10 に記載の方法：
 (初期充電工程における上限充電電圧における電圧 (V) に対する充電量 (Q) の変化率 (dQ/dV)) / (充電電圧が 4.00 V 以上 4.40 V 以下であるときの電圧 (V) に対する充電量 (Q) の変化率 (dQ/dV) の平均値) > 1.3。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は全固体電池システム、及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウムイオン電池が注目を浴びている。その中でも、電解液を固体電解質に置換した全固体電池が特に注目を浴びている。これは、全固体電池が電解液を用いる二次電池と異なり、電解液を用いないことから、過充電に起因する電解液の分解等を生じることがないこと、並びに高いサイクル特性及びエネルギー密度を有していることを理由とする。リチウムイオン電池に一般的に使用される負極活物質としては、グラファイト、ソフトカーボン、又はハードカーボンのような炭素系負極活物質が挙げられる。近年では、炭素系負極活物質に替えて、より容量の大きい合金系負極活物質が研究されている。一例としてはケイ素、スズ、ゲルマニウム、アルミニウムなどが挙げられる。その中でも、特に容量が大きいことからケイ素粒子が特に注目されている。

40

【0003】

合金系負極活物質を負極活物質として用いた電池は、炭素系負極活物質等を負極活物質として用いた電池と比較して、サイクル特性が低いことが知られている。この原因としては、充放電に伴い合金系負極活物質粒子が膨張・収縮することで、合金系負極活物質粒子が粉砕され、また、合金系負極活物質粒子と他の負極活物質層材料との間に空隙が生じることによって、全固体電池の内部の抵抗が増大することが挙げられる。

50

【0004】

特許文献1では、合金系負極活物質としてケイ素粒子を用いた全固体電池について、充放電によるケイ素粒子の体積変化量を調節することにより、ケイ素粒子の粉砕及びケイ素粒子と他の負極活物質層材料との間に生じる空隙を減少させ、それによって全固体電池の内部の抵抗の増大を抑えている。

【0005】

また、特許文献2では、合金系負極活物質としてケイ素粒子を用いた全固体電池について、初期充放電を初期に1回だけ、通常よりも低い電圧で長時間充電を行うことで、ケイ素粒子を活性化させて利用率を向上させ、また、ケイ素粒子とその他の負極活物質層材料との界面を良好に接合させる方法を開示している。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2014 086218号公報

【特許文献2】特開2014 - 041783号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

負極活物質として合金系負極活物質粒子を用いた全固体電池は、充放電に伴い合金系負極活物質粒子が膨張・収縮することで合金系負極活物質粒子が粉砕され、また、合金系負極活物質粒子と他の負極活物質層材料との間に空隙が生じるため、サイクル特性が低いという問題がある。

20

【0008】

そのため、上記問題を解決することで、負極活物質として合金系負極活物質粒子を用いた全固体電池のサイクル特性を向上させる方法が求められている。具体的な方法としては、特許文献1のように、例えば、合金系負極活物質粒子としてケイ素粒子を用いた場合に、ケイ素粒子の体積変化量を調整することで、抵抗を低減してサイクル特性を向上させることが考えられる。

【0009】

しかし、特許文献1のように体積変化量を調整した場合でもサイクル特性の低下がみられる。これは、ケイ素粒子の膨張・収縮によるケイ素粒子の粉砕のみでなく、何らかの化学的劣化が進行している可能性も示唆している。

30

【0010】

したがって、さらにサイクル特性を向上させる技術が求められている。

【0011】

即ち、本発明は、サイクル特性の向上した全固体電池システム、及びその製造方法を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0012】

1. 正極活物質層、固体電解質層、及び負極活物質層を有している全固体電池と、全固体電池の使用時における充放電電圧を制御する制御装置とを有する全固体電池システムであって、負極活物質層中に合金系負極活物質粒子を有しており、合金系負極活物質粒子のアモルファス化率が27.8~82.8%であり、かつ下記の条件を満たす、全固体電池システム:

40

$$0.32 \leq Z/W \leq 0.60$$

Z: 全固体電池の制御放電容量 (mAh)

W: 合金系負極活物質粒子の理論容量 (mAh/g) × 合金系負極活物質粒子全体の重量 (g) × アモルファス化率 (%)。

2. 合金系負極活物質粒子がケイ素粒子である、前記1に記載の全固体電池システム。

3. 正極活物質層が、リチウム含有金属酸化物である保護コーティングによって被覆さ

50

れている正極活物質を有している、前記 1 又は 2 に記載の全固体電池システム。

4 . 保護コーティングのリチウム含有金属酸化物がニオブ酸リチウムである、前記 3 に記載の全固体電池システム。

5 . 制御装置が充放電電圧を 2 . 5 0 V 以上 4 . 4 0 V 以下の範囲内で制御する、前記 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の全固体電池システム。

6 . 正極活物質層、固体電解質層、及び負極活物質層を有している全固体電池と、全固体電池の使用時における充放電電圧を制御する制御装置とを有する全固体電池システムの製造方法であって、正極活物質層、固体電解質層、及び合金系負極活物質粒子を有している負極活物質層を積層する積層工程、及び充放電電圧より高い初期充電電圧まで全固体電池を充電する初期充電工程を有する、全固体電池システムの製造方法。

7 . 合金系負極活物質粒子がケイ素粒子である、前記 6 に記載の方法。

8 . 充放電電圧が 2 . 5 0 V 以上 4 . 4 0 V 以下の範囲内であり、かつ初期充電工程において初期充電電圧が 4 . 4 5 V より大きく 5 . 0 0 V 以下である、前記 6 又は 7 に記載の方法。

9 . 正極活物質層が、リチウム含有金属酸化物である保護コーティングによって被覆されている正極活物質を有している、前記 6 ~ 8 のうちいずれか 1 項に記載の方法。

1 0 . 保護コーティングのリチウム含有金属酸化物がニオブ酸リチウムである、前記 9 に記載の方法。

1 1 . 下記の条件を満たすように初期充電工程を行う、前記 9 又は 1 0 に記載の方法：
(初期充電工程における上限充電電圧における電圧 (V) に対する充電量 (Q) の変化率 (dQ / dV)) / (充電電圧が 4 . 0 0 V 以上 4 . 4 0 V 以下であるときの電圧 (V) に対する充電量 (Q) の変化率 (dQ / dV) の平均値) > 1 . 3

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、サイクル特性の向上した全固体電池システム、及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】図 1 は、本発明の全固体電池システムの一例を図示したものである。

【図 2】図 2 は、本発明の全固体電池システムに用いられる全固体電池の一例を図示したものである。

【図 3】図 3 は、本発明の全固体電池システムに用いられる全固体電池の一例を図示したものである。

【図 4】図 4 は、本発明の全固体電池システムに用いられる全固体電池の一例を図示したものである。

【図 5】図 5 は、本発明の製造方法の作用原理を説明した図である。

【図 6】図 6 は、アモルファス化率と初期充電量の関係を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明の実施の形態について詳述する。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。

【 0 0 1 6 】

本発明の全固体電池システム

本発明の全固体電池システムは、正極活物質層、固体電解質層、及び負極活物質層を有している全固体電池と、全固体電池の使用時における充放電電圧を制御する制御装置とを有する全固体電池システムであって、負極活物質層中に合金系負極活物質粒子を有しており、合金系負極活物質粒子のアモルファス化率が 2 7 . 8 ~ 8 2 . 8 % であり、かつ下記の条件を満たす：

$$0 . 3 2 \quad Z / W \quad 0 . 6 0$$

Z : 全固体電池の制御放電容量 (m A h)

10

20

30

40

50

W：合金系負極活物質粒子の理論容量（mA h / g）×合金系負極活物質粒子全体の重量（g）×アモルファス化率（％）。

【0017】

この式において、全固体電池の制御放電容量Zとは、製品として完成した時点の全固体電池システムにおける、実際に制御装置によって制御される電圧範囲における放電容量である。

【0018】

言い換えると、この式において、全固体電池の制御放電容量Zは、実質的に、制御装置によって制御される電圧範囲での放電により、完成した全固体電池が最初の充放電、すなわち最初の通常使用時の充放電において放出可能なリチウムの量を表している。

10

【0019】

この式において、合金系負極活物質粒子の理論容量（mA h / g）とは、合金系負極活物質粒子がリチウムを最大量吸蔵した際の電子量 n （mol）、ファラデー定数 F （C / mol）、及び分子量 M （g / mol）から、 nF / M の式を用いて算出される値である。

【0020】

言い換えると、合金系負極活物質粒子の理論容量Wは、実質的に、合金系負極活物質粒子のアモルファス化された部分が理論上受け入れることのできるリチウムの総量を表している。

【0021】

したがって、この式は、実質的に、電池充電後に負極活物質層中に蓄えられている、放電により放出可能なリチウムの量が、合金系負極活物質粒子中のアモルファス化された部分が理論上受け入れることのできるリチウムの総量よりも少なく、かつ一定の範囲内にあることを示している。

20

【0022】

Z / Wの値が0.32未満である場合には、エネルギー密度が低下してしまい、電池としての性能が低くなる。一方、Z / Wの値が0.60超である場合、全固体電池を充放電した際に合金系負極活物質粒子のアモルファス化された部分の膨張・収縮の合金系負極活物質粒子の結晶質部分に対する割合が大きくなり、応力によって合金系負極活物質粒子が壊れやすくなると考えられる。

30

【0023】

なお、Z / Wは、下限が、0.33以上、0.35以上、0.37以上、0.40以上、0.42以上、又は0.45以上であってよく、上限が、0.58以下、0.55以下、0.53以下、0.50以下、又は0.48以下であってよい。

【0024】

本発明の全固体電池は、このような条件を満たすことにより、高いサイクル特性を実現することができる。図1は、本発明の全固体電池システムの一例を図示したものである。本発明の全固体電池システムは、全固体電池（6）及び、全固体電池の使用時における充放電電圧を制御する制御装置（100）を有している。

【0025】

理論によって限定されるものではないが、本発明の全固体電池システムのサイクル特性の改良は、以下のようにして起こっていると考えられる。

40

【0026】

負極活物質として合金系負極活物質粒子を用いたリチウムイオン二次電池に対して初期充電を行うと、正極活物質から放出されるリチウムイオンと合金系負極活物質粒子が反応し、合金系負極活物質とリチウムの合金が生成する。この反応では、合金系負極活物質粒子中の結晶質の構造が崩れ、リチウムと反応した合金系負極活物質はアモルファス化する。更にこの状態から放電を行うと、この合金系負極活物質とリチウムの合金は、リチウムがリチウムイオンとなって放出されることにより、合金系負極活物質に戻るが、しかしこの合金系負極活物質のアモルファス化した部分は、初期充電前の結晶質の構造に戻らずに

50

、アモルファス化構造をそのまま維持する。そして、その後の充電においては、主に、このアモルファスとなった部分がリチウムイオンと反応して合金系負極活物質とリチウムの合金となる。

【0027】

負極活物質として合金系負極活物質粒子を用いた全固体電池を初期充電した場合、このアモルファス化反応は合金系負極活物質粒子全体ではなく、合金系負極活物質粒子の一部のみに起こり、他の部分はリチウムと反応せずに結晶質のままである。

【0028】

従来の全固体電池は、合金系負極活物質粒子のアモルファス化された部分が少ないため、充放電時にアモルファス部分とリチウムが優先的に反応することで、アモルファス化された一部分で局所的に膨張収縮が生じる。それ故、アモルファス化された部分の体積膨張収縮率が大きくなる。そのため、充放電を繰り返すことによって合金系負極活物質粒子の一部が膨張・収縮を繰り返し、合金系負極活物質粒子中のリチウムイオンと反応して合金になる部分と、リチウムイオンと反応せず合金にならない部分との間で生じる応力等により合金系負極活物質粒子が粉碎される。

10

【0029】

一方で、本件では、アモルファス化された部分を多くすることによって、局所的にリチウムが反応することを防ぎ、アモルファス化された部分の各々の箇所におけるリチウムとの反応量を減少させることで、アモルファス化された部分の体積膨張率を小さくすることが出来る。これにより、合金系負極活物質粒子にかかる応力が小さくなり、合金系負極活物質粒子の粉碎を抑制して、全固体電池のサイクル特性を向上させることができる。また、アモルファス化された部分の体積膨張率の変化により、化学的劣化の進行を抑制している可能性も推測される。

20

【0030】

また、合金系負極活物質粒子のアモルファス化率は、27.8～82.8%である。

【0031】

合金系負極活物質粒子全体をアモルファス化するよりも、合金系負極活物質粒子中の一部が結晶質であるほうが、全固体電池のサイクル特性が高くなると考えられる。これは、合金系負極活物質粒子中の結晶質の部分が芯となって、粒子全体の構造を安定化させることによると考えられる。

30

【0032】

<正極活物質層>

本発明における正極活物質層は、正極活物質、並びに随意にバインダー、導電助剤、及び固体電解質を有している。

【0033】

正極活物質としては、リチウム二次電池の正極活物質材料として用いられる材料であれば特に限定されない。例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、ニッケルコバルトマンガン酸リチウム、マンガン酸リチウム、異種元素置換Li-Mnスピネル、チタン酸リチウム、若しくは $LiMPO_4$ (MがFe、Mn、Co、Niから選ばれる一種類以上)で表される組成のリン酸金属リチウム等、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

40

【0034】

正極活物質は、成分としてリチウムを有するリチウム含有金属酸化物である保護コーティングによって被覆されていてもよい。これにより、正極活物質が固体電解質と反応して酸化物被膜を形成することを防止して、正極活物質の劣化を防止することができる。

【0035】

リチウム含有金属酸化物としては、リチウムイオン伝導性を有し、かつ正極活物質又は固体電解質と接触しても流動しない被覆層の形態を維持できる物質であれば特に限定されない。例えば、ニオブ酸リチウム($LiNbO_3$)、チタン酸リチウム($Li_4Ti_5O_{12}$)、又はリン酸リチウム(Li_3PO_4)等を用いることができる。

50

【0036】

固体電解質としては、全固体電池の固体電解質として用いられる硫化物固体電解質を用いることができる。例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ などが挙げられる。

【0037】

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)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリイミド(PI)、ポリアミド(PA)、ポリアミドイミド(PAI)、ブタジエンゴム(BR)、スチレンブタジエンゴム(SBR)、ニトリル-ブタジエンゴム(NBR)、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、若しくはカルボキシメチルセルロース(CMC)等、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

10

【0038】

導電助剤としては、VGCf、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ(CNT)、又はカーボンナノファイバー(CNF)等の炭素材料の他、ニッケル、アルミニウム、SUS等の金属、又はこれらの組み合わせを挙げることができる。

【0039】

<固体電解質層>

固体電解質層は上記正極活物質層において記載した電解質を利用することができる。固体電解質層の厚さは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $300\ \mu\text{m}$ 以下であり、特に、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。

20

【0040】

<負極活物質層>

負極活物質層は、負極活物質、並びに随意に導電助剤、バインダー、及び固体電解質を有している。

【0041】

負極活物質としては合金系負極活物質粒子が用いられる。ここで、本発明において、合金系負極活物質とは、電池反応においてリチウムと反応してアモルファス合金を形成する、金属系負極活物質である。合金系負極活物質粒子は特に限定されないが、例えばケイ素粒子、スズ粒子、ゲルマニウム粒子、アルミニウム粒子及びこれらの組み合わせが挙げられる。合金系負極活物質粒子の一次粒子径(メディアン径)は、 $10\ \mu\text{m}$ 以下、 $7\ \mu\text{m}$ 以下、 $5\ \mu\text{m}$ 以下、又は $3\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。ここで、合金系負極活物質粒子の一次粒子径(メディアン径)は、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置LA-920(堀場製作所製)を用いて測定した。

30

【0042】

本発明の全固体電池システムに用いられる全固体電池が有する合金系負極活物質粒子は、粒子の一部がアモルファス化されている。この合金系負極活物質粒子のアモルファス化は、例えば、全固体電池を組み立てた後に行われる初期充放電によって行うことができる。

【0043】

合金系負極活物質粒子のアモルファス化率は $27.8 \sim 82.8\%$ である。このアモルファス化率は、 30% 以上、 35% 以上、 40% 以上、又は 50% 以上であってよく、 80% 以下、 75% 以下、 70% 以下、 65% 以下、 60% 以下、又は 55% 以下であってよい。ここで、アモルファス化率とは、合金系負極活物質粒子全体に対するアモルファス化されている部分の割合をいう。

40

【0044】

このアモルファス化率は、例えば、全固体電池に規定の電圧を加えて充電を行い、 $2.5\ \text{V}$ まで放電した後、負極活物質層のうち、固体電解質層から $5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ 離れた位置のTEM測定によって測定された $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ の視野に存在する、少なくとも4粒子以上の合金系負極活物質粒子について(合金系負極活物質粒子は一部が含まれてい

50

ばよく、全体像が必ずしも見える必要はない。) 、BF像から確認される合金系負極活物質粒子の面積に対する、合金系負極活物質粒子のうちアモルファス化された部分の面積の割合として計算することができる。

【0045】

導電助剤、バインダー、及び固体電解質としては、上記正極活物質層において記載したものをを用いることができる。

【0046】

<制御装置>

本発明の全固体電池システムに用いられる制御装置は、全固体電池の使用時における充放電電圧を制御する。制御装置は、充放電電圧を制御することができる装置であれば、特に限定されない。制御装置は、例えば、全固体電池の放電時において、全固体電池の電圧が一定の電圧まで到達したかを判定し、一定の電圧まで到達した場合に放電を終了させる機能、及び全固体電池の充電時において、全固体電池の電圧が一定の電圧まで到達したかを判定し、一定の電圧まで到達した場合に充電を終了させる機能を有してよい。

10

【0047】

制御装置は、全固体電池の使用時における電圧を2.50V以上4.40V以下の範囲内で制御することが好ましい。2.50Vより小さい電圧まで放電した場合、又は4.40Vより大きい電圧まで充電した場合には、正極活物質又は負極活物質が劣化し、電池の性能が低下することがあるためである。また、制御される放電電圧の範囲は、2.60V以上、2.70V以上、2.90V以上、3.00V以上、3.10V以上、又は3.20V以上であってよく、4.30V以下、4.20V以下、4.10V以下、4.00V以下、3.90V以下、3.80V以下、3.70V以下、3.60V以下、3.50V以下、3.40V以下、又は3.30V以下であってよい。

20

【0048】

<本発明の全固体電池システムに用いられる全固体電池の構成例>

本発明の全固体電池システムに用いられる全固体電池(6)の具体的な構成例としては、正極集電体(1)、正極活物質層(2)、固体電解質層(3)、負極活物質層(4)、及び負極集電体(5)を、この順番で有する構成が挙げられる(図2参照)。

【0049】

また、図3のように、本発明の全固体電池システムに用いられる全固体電池(7)は、負極集電体(5)を中心に、その両側に負極活物質層(4)、固体電解質層(3)、正極活物質層(2)、及び正極集電体(1)を有する構成であってよい。

30

【0050】

また、図4のように、本発明の全固体電池システムに用いられる全固体電池(8)は、正極集電体(1)を中心に、その両側に正極活物質層(2)、固体電解質層(3)、負極活物質層(4)、及び負極集電体(5)を有する構成であってよい。

【0051】

尚、図2~4は、本発明の全固体電池システムに用いられる全固体電池の構成を限定する趣旨ではない。

【0052】

<<本発明の全固体電池システムの製造方法>>

本発明の全固体電池システムの製造方法は、正極活物質層、固体電解質層、及び合金系負極活物質粒子を負極活物質として有している負極活物質層を積層する積層工程、及び積層工程後に電池使用時における充放電電圧より高い充電電圧まで充電する初期充電工程を有する方法である。

40

【0053】

原理によって限定されるものではないが、本発明の作用原理は以下のとおりであると考えられる。

【0054】

合金系負極活物質粒子は、充電によって一部がリチウムと反応して合金となる。そして

50

、合金となった部分は、放電によってリチウムイオンが放出された後にもアモルファス化されたままとなる。

【0055】

電池の製品としての使用域よりも高い電圧で初期充電を行うことで、製品として使用する場合よりも多くのリチウムイオンが負極側に移動し、合金系負極活物質粒子と反応することができる。これにより、通常の使用における正極活物質のリチウムイオン放出容量よりも、合金系負極活物質粒子のうちアモルファス化された部分を増やすことができ、負極のリチウムイオン受入れ容量を高くすることができる。

【0056】

さらに、本発明者は初期充電時においてより多くのリチウムイオンを合金系負極活物質粒子と反応させるため、正極活物質が、ニオブ酸リチウム等のリチウム含有金属酸化物である保護コーティングにより被覆されたものを用いることができることを見出した。

10

【0057】

このような保護コーティングに用いられるリチウム含有金属酸化物は、通常の使用域よりも高い電圧においてリチウムイオンを放出する。そのため、通常の使用域よりも高い電圧において充電を行うことで、正極活物質が放出することができる量よりも多くのリチウムイオンを負極側に放出することができる。これにより、より多くの合金系負極活物質粒子をリチウムイオンと反応させ、合金系負極活物質粒子のアモルファス化率をより高めることができる。

【0058】

20

なお、このように通常の使用域よりも高い電圧で充放電を行った場合、正極活物質が劣化し、正極活物質のリチウムイオンを吸蔵・放出する能力が低下する。しかしながら、合金系負極活物質粒子のアモルファス化率をより高めることができるため、電池全体としてのサイクル特性は向上する。

【0059】

<積層工程>

積層工程は、正極活物質層、固体電解質層、及び合金系負極活物質粒子を負極活物質として有している負極活物質層を、積層する工程である。積層工程において用いられる正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、及び合金系負極活物質粒子は、本発明の全固体電池に用いられる正極活物質層、固体電解質層、負極活物質層、及び合金系負極活物質粒子と同様の物を使用することができる。また、正極活物質層に含まれる正極活物質の全部又は一部は、リチウムを成分として含有しているリチウム含有金属酸化物の保護コーティングによって被覆されていることができる。リチウム含有金属酸化物としては、特に限定はされないが、例えばニオブ酸リチウムを挙げることができる。

30

【0060】

<初期充電工程>

初期充電工程では、正極活物質から放出させるリチウムイオンを合金系負極活物質粒子と反応させることにより、合金系負極活物質のアモルファス化を進行させる。

【0061】

初期充電工程における初期充電電圧は、製造される全固体電池システムにおいて制御される充放電電圧よりも高い電圧である。例えば、充放電電圧が2.50V以上4.40V以下の範囲内で制御されることを予定する全固体電池システムを製造する場合に、初期充電電圧は4.45Vより大きく5.00V以下の値を選択することができる。

40

【0062】

また、下記の条件を満たすように充電することが好ましい。

【0063】

(充電電圧における電圧(V)に対する充電量(Q)の変化率(dQ/dV))/ (充電電圧が4.00V以上4.40V以下である時の電圧(V)に対する充電量(Q)の変化率(dQ/dV)の平均値) > 1.3。

【0064】

50

なお、(充電電圧における電圧(V)に対する充電量(Q)の変化率(dQ/dV)) / (充電電圧が4.00V以上4.40V以下である時の電圧(V)に対する充電量(Q)の変化率(dQ/dV)の平均値)は、1.4以上、1.5以上、1.6以上、1.7以上、1.8以上、1.9以上、2.0以上、又は2.1以上であってよい。

【0065】

図5を用いて、上記式を説明する。全固体電池を、制御装置によって制御される充放電電圧の範囲で充電した場合、主に正極活物質からのリチウムイオンの放出が起こり、充電量(Q)が電圧(V)の上昇に伴い増加する(図5の範囲(10))。全固体電池の充電電圧を更に上昇させていくと、一定の電圧において、リチウム含有金属酸化物の保護コーティングからのリチウムイオンの放出が起こるため、正極側から負極側に移動するリチウムイオンの総量が増加して、電圧(V)に対する充電量(Q)の変化率(dQ/dV)が増加する(図5の(範囲20))。

10

【0066】

なお、全固体電池のサイクル特性をより大きくするため、初期充電工程後に正極活物質層を交換する方法をとることができる。この方法は、例えば、初期充電工程後に、正極活物質層、固体電解質層、及び合金系負極活物質粒子を負極活物質として有している負極活物質層を有する積層体から、正極活物質層又は正極活物質層及び固体電解質層と除去し、新たに作製した正極活物質層又は正極活物質層及び固体電解質層を、合金系負極活物質粒子を負極活物質として有している負極活物質層に積層することによって行うことができる。

20

【0067】

この工程を追加することで、初期充電工程を行ったことで劣化した正極活物質層を新しい正極活物質層と交換して、より電池の性能を高めることができる。また、正極活物質層を交換することを前提とするため、初期充電工程において正極活物質層の劣化を考慮せずに高電圧での充放電を行うことができる。

【0068】

また、初期充電工程後に正極活物質層を交換する方法を行う場合、交換する前の正極活物質層の放出可能なリチウム含有量が、交換後の正極活物質層の放出可能なリチウム含有量よりも大きいほうが好ましい。

【0069】

なお、交換する前の正極活物質層が放出可能なリチウムイオン含有量が、交換後の正極活物質層が放出可能なリチウム含有量より多い場合には、初期充電工程における電圧を、制御装置によって制御される充放電電圧の範囲よりも大きくしなくてもよい。これは、充電電圧が等しい場合には、正極活物質層が放出可能なリチウム含有量が多いほど、正極活物質層が放出するリチウムイオンの量が多くなるためである。

30

【0070】

このような構成をとることにより、初期充電工程において、交換後の正極活物質層が放出することができるリチウムイオンよりも多くのリチウムイオンを負極活物質層に供給できるため、合金系負極活物質粒子のアモルファス化率をより大きくすることができる。

【実施例】

40

【0071】

<<実施例1~3、及び比較例1~5>>

下記のとおり、実施例1~3、及び比較例1~5の全固体電池を作製し、その電池性能を評価した。

【0072】

<実施例1>

下記のとおりにして、実施例1の全固体電池を作製してその電池性能を評価した。

【0073】

1. 全固体電池の作製

(1) 正極活物質層の作製

50

分散媒としての酪酸ブチル、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンを溶解した5 wt %酪酸ブチル溶液、保護コーティングとしてのニオブ酸リチウムでコーティングされた、正極活物質としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、固体電解質としての $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック、及び導電助剤としてのVGC F（気相法炭素繊維）を、ポリプロピレン製容器に加えて、超音波分散装置（エスエムテール製、製品名UH-50）で30秒間撹拌した。その後、ポリプロピレン製容器を振とう器（柴田科学株式会社製、製品名TTM-1）で3分間振とうし、さらに超音波分散装置で30秒間撹拌して、正極活物質層用ペーストを作製した。

【0074】

正極活物質層用ペーストを、アプリケーションを使用して、ドクターブレード法にて正極集電体としてのアルミニウム箔に塗工し、その後、100℃に加熱したホットプレート上で30分間乾燥することにより、正極活物質層を作製した。

【0075】

(2) 負極活物質層の作製

分散媒としての酪酸ブチル、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンを溶解した5 wt %酪酸ブチル溶液、負極活物質としてのケイ素粒子（高純度化学製）、固体電解質としての $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック、及び導電助剤としてのVGC F（気相法炭素繊維）を、ポリプロピレン製容器に加えて、超音波分散装置で30秒間撹拌した。その後、ポリプロピレン製容器を振とう器で30分間振とうして、負極活物質層用ペーストを作製した。

【0076】

負極活物質層用ペーストを、アプリケーションを使用して、ドクターブレード法にて負極集電体としての銅箔に塗工し、その後、100℃に加熱したホットプレート上で30分間乾燥することにより、負極活物質層を作製した。

【0077】

(3) 固体電解質層の作製

分散媒としてのヘプタン、バインダーとしてのブタジエンゴムを溶解した5 wt %ヘプタン溶液、及び固体電解質としてのヨウ化リチウムを含有する $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックを、ポリプロピレン製容器に加えて、超音波分散装置で30秒間撹拌した。その後、ポリプロピレン製容器を振とう器で30分間振とうして、固体電解質層用ペーストを作製した。

【0078】

固体電解質層用ペーストを、アプリケーションを使用して、ブレード法にて基盤としてのアルミニウム箔に塗工し、その後、100℃に加熱したホットプレート上で30分間乾燥することにより、固体電解質層を作製した。

【0079】

(4) 積層・プレス工程

固体電解質層が正極活物質層と接するように、固体電解質層を正極活物質層に積層して、 $1\text{ ton}/\text{cm}^2$ でプレスし、固体電解質層の基盤としてのアルミニウム箔を剥がして、固体電解質層と正極活物質層の積層体を作製した。

【0080】

その後、この積層体の固体電解質層側に負極活物質層を重ね $6\text{ ton}/\text{cm}^2$ で、プレスし、電池を完成させた。作製したセルは拘束治具を用いて $2\text{ N}\cdot\text{m}$ の拘束圧にて拘束し、デシケーターに入れて評価を行った。

【0081】

2. 電池性能評価

作製した実施例1の全固体電池に対して、初期充電として10時間率（ $1/10\text{C}$ ）で4.55Vまで定電流 定電圧充電（終止電流 $1/100\text{C}$ ）して、初期放電として定電流 定電圧放電で2.50Vまで放電した。その後、4.40Vまで定電流 定電圧充電（終止電流 $1/100\text{C}$ ）して、定電流 定電圧放電で2.50Vまで放電して、実施例

10

20

30

40

50

1の全固体電池の耐久試験前の放電容量を測定した。

【0082】

その後、耐久試験として、0.5時間率(2C)で4.17Vまで充電した後に3.17Vまで放電を行うサイクルを300回繰り返して行った。耐久試験後に、4.40Vまで定電流定電圧充電(終止電流1/100C)して、定電流定電圧放電で2.50Vまで放電して、実施例1の全固体電池の耐久試験後の放電容量を測定した。

【0083】

耐久試験後の放電容量/耐久試験前の放電容量を計算して、実施例1の全固体電池の容量維持率を算出した。

【0084】

<実施例2、3及び比較例1~3>

実施例1と同様の方法により実施例2、3及び比較例1~3の全固体電池を作製した。その後、初期充電電圧を、実施例2につき4.70V、実施例3につき5.00V、比較例1につき4.45V、比較例2につき4.40V、及び比較例3につき3.60V、としたことを除いて、実施例1と同様の方法により実施例2、3及び比較例1~3の全固体電池の電池性能を評価した。

【0085】

<比較例4及び5>

負極活物質層の作製において、ドクターブレード法によって、作製される負極活物質層の厚さが、実施例1における負極活物質層の厚さに対して、比較例4につき約2倍、比較例5につき約0.5倍になるようにしたことを除いて、実施例1と同様の方法により比較例4及び5の全固体電池を作製した。その後、比較例4及び5について、初期充電電圧を4.45Vとしたことを除いて、実施例1と同様の方法により比較例4及び5の全固体電池の電池性能を評価した。

【0086】

<測定結果>

実施例1~3、及び比較例1~5の全固体電池の作製条件、電池構成、及び測定結果を、下記の表1に表した。

【0087】

【表1】

表1

	作製条件			電池構成				測定結果
	Si重量 (mg)	初期 充電電圧 (V)	初期充電量 (mAh/g)	アモルファス 化率 (%)	アモルファス 容量 (W) (mAh)	制御放電 容量 (Z) (mAh)	Z/W	容量 維持率 (%)
実施例1	2.66	4.55	896	(27.8)	3.40	1.81	0.53	108
実施例2	2.50	4.70	1099	(34.1)	3.58	1.92	0.54	104
実施例3	2.39	5.00	1168	(36.2)	3.64	1.90	0.52	109
比較例1	2.55	4.45	858	(26.6)	2.84	1.87	0.66	100
比較例2	2.55	4.40	770	(23.9)	2.56	1.75	0.68	99
比較例3	2.66	3.60	187	(5.8)	0.65	1.85	2.85	96
比較例4	4.84	4.45	428	(13.3)	2.70	1.72	0.64	97
比較例5	1.44	4.45	1417	(43.9)	2.65	1.77	0.67	97

【0088】

1.表1の説明

表1において、「Si重量」は、全固体電池に含まれる、負極活物質としてのケイ素粒子の重量である。

【0089】

また、「アモルファス化率」は、ケイ素粒子全体に対する、アモルファス化された部分の割合である。「アモルファス化率」は、簡便のため、 $0.031 \times$ 「初期充電量」により計算した（下記の＜＜初期充電容量とアモルファス化率の関係＞＞参照）。

【0090】

また、「アモルファス容量（W）」は、ケイ素粒子のうちアモルファス化された部分の容量を表している。「アモルファス容量（W）」は、「アモルファス容量（W）」＝（「Si重量」（mg） $\times 1000$ ） \times 「アモルファス化率」（％） $\times 4200$ （mAh/g）（ケイ素粒子の理論容量）により計算した。

【0091】

また、「制御放電容量（Z）」は、耐久試験前の放電容量の値を、製品として完成した時点の全固体電池システムにおける、実際に制御装置によって制御される電圧範囲における放電容量として求めた。

10

【0092】

また、「Z/W」は、「制御放電容量（Z）」を、「アモルファス容量（W）」で除した値である。

【0093】

また、「容量維持率」は、比較例1の全固体電池の耐久試験の結果を100％として計算した値である。

【0094】

2. 考察

20

実施例1～3の全固体電池は、「アモルファス化率」が、それぞれ、27.8％、34.1％、及び36.2％であり、かつ、「Z/W」が、それぞれ、0.53、0.54、及び0.52であった。したがって、実施例1～3の全固体電池は、いずれも、アモルファス化率が27.8～82.8％であること、及び $0.32 \leq Z/W \leq 0.60$ であることを満たしている。

【0095】

実施例1～3の全固体電池では、「容量維持率」が、それぞれ、108％、104％、及び109％であった。

【0096】

比較例1～4の全固体電池は、「アモルファス化率」が、それぞれ、26.6％、23.9％、5.8％、及び13.3％であり、かつ、「Z/W」が、それぞれ、0.66、0.68、2.85、及び0.64であった。したがって、比較例1～4の全固体電池は、いずれも、アモルファス化率が27.8～82.8％であること、及び $0.32 \leq Z/W \leq 0.60$ であることの、いずれも満たしていなかった。

30

【0097】

比較例1～4の全固体電池では、「容量維持率」が、それぞれ、100％、99％、96％、及び97％であり、比較例2～4の全固体電池では、実施例1～3の全固体電池よりも、「容量維持率」が小さかった。

【0098】

また、比較例5の全固体電池は、「アモルファス化率」が43.9％あり、かつ、「Z/W」が0.67であった。したがって、比較例5の全固体電池は、アモルファス化率が27.8～82.8％であることを満たしていたが、 $0.32 \leq Z/W \leq 0.60$ を満たしていなかった。

40

【0099】

比較例5の全固体電池は、「容量維持率」が97％であり、実施例1～3の全固体電池よりも「容量維持率」が小さかった。

【0100】

以上から、電池の構成が、アモルファス化率が27.8～82.8％、かつ $0.32 \leq Z/W \leq 0.60$ を満たしている全固体電池は、アモルファス化率が27.8～82.8％、かつ $0.32 \leq Z/W \leq 0.60$ を満たしていない全固体電池よりも、「容量維持率

50

」が大きいといえる。

【0101】

これは、実施例1～3の全固体電池は、比較例1よりも「Z/W」が小さいため、ケイ素粒子全体に対するアモルファス化された部分の膨張・収縮率が比較例1よりも小さく、充放電の繰り返しによるケイ素粒子の粉碎が起こりにくくなっていることを示している。

【0102】

一方、比較例1～5の全固体電池は、ケイ素粒子のうちアモルファス化された部分が十分に多くないために、リチウムイオンと反応して膨張収縮する割合が大きくなり、300サイクルの充放電を行ううちに、ケイ素粒子に生じた応力によってケイ素粒子が粉碎されて、「容量維持率」が低くなっていることを示している。特に、比較例3では「Z/W」が実施例1～3及び比較例1～5の中で一番大きく、逆に、「容量維持率」は96%と一番低くなっていた。これは、比較例3では充放電に伴う、ケイ素粒子全体に対するアモルファス化された部分の膨張・収縮率が大きく、他の実施例及び比較例よりも、よりケイ素粒子が粉碎されていることを示している。

【0103】

このことから、より高い初期充電電圧まで充電することによって、全固体電池のサイクル特性をより向上させることができるといえる。

【0104】

<<実施例4～7、及び比較例6、7>>

下記のとおり、実施例4～7、及び比較例6、7の全固体電池を作製し、その電池性能を評価した。

【0105】

<全固体電池の作製および電池性能の評価方法>

実施例1と同様の方法により実施例4～7及び比較例6、7の全固体電池を作製した。その後、実施例4について、実施例1の方法と同様にして全固体電池の電池性能を評価した。また実施例5～7及び比較例6、7の全固体電池の初期充電電圧を、実施例5につき4.60V、実施例6につき4.65V、実施例7につき4.70V、比較例6につき4.40、比較例7につき4.45Vにしたことを除いて、実施例1と同様の方法により実施例5～7及び比較例6、7の全固体電池の電池性能を評価した。

【0106】

<測定結果>

実施例4～7及び比較例6、7の全固体電池の作製条件、電池構成、及び測定結果を下記の表2に表した。

【0107】

【表2】

表2

	作製条件			電池構成				測定結果	
	初期充電電圧 (v)	β/α (-)	初期充電量 (mAh)	アモルファス化率 (%)	アモルファス容量 (W) (mAh)	制御放電容量 (Z) (mAh)	Z/W	容量維持率 (%)	抵抗 (%)
比較例6	4.40	1.10	770	(23.8)	2.56	1.88	0.73	96	101
比較例7	4.45	1.27	858	(26.6)	2.84	1.89	0.67	100	100
実施例4	4.55	1.91	896	(27.8)	3.40	1.94	0.57	108	94
実施例5	4.60	2.18	1035	(32.0)	3.37	1.91	0.57	108	93
実施例6	4.65	1.65	1136	(35.2)	3.62	1.97	0.54	106	96
実施例7	4.70	0.69	1099	(34.1)	3.58	1.94	0.54	106	99

【0108】

1. 表2の説明

表2において、「 α 」は、初期充電工程における、上限充電電圧における電圧(V)に対する容量(Q)の変化率(dQ/dV)であり、「 β 」は、充電電圧が4.0V以上4.4V以下であるときの電圧(V)に対する容量(Q)の変化率(dQ/dV)の平均値である。

【0109】

なお、表2における「アモルファス化率」は、表1の「アモルファス化率」と同様の方法によって計算した。

【0110】

したがって、「 α/β 」は、(初期充電工程における上限充電電圧における電圧(V)に対する容量(Q)の変化率(dQ/dV)) / (充電電圧が4.0V以上4.4V以下であるときの電圧(V)に対する容量(Q)の変化率(dQ/dV)の平均値)である。

10

【0111】

表2において、「アモルファス容量」は、ケイ素粒子のうちアモルファス化された部分の容量を表している。

【0112】

表2において、「容量維持率」は、比較例7の全固体電池の耐久試験の結果を100%として計算した値である。また、「抵抗」は、全固体電池の内部抵抗であるが、比較例7の全固体電池の内部抵抗を100%として計算した値である。

【0113】

2. 考察

20

実施例4~6の方法では、 α/β が、それぞれ、1.91、2.18、及び1.65になるようにして、全固体電池の作製を行った。したがって、実施例4~6の方法は、 $\alpha/\beta > 1.3$ を満たしている。

【0114】

実施例4~6の方法により作製された全固体電池は、「アモルファス容量」が、それぞれ、3.40mAh、3.37mAh、及び3.62mAhであり、比較例6及び7の方法によって作製された全固体電池よりも、アモルファス容量が大きかった。また、実施例4~6の方法により作製された全固体電池は、「容量維持率」が、それぞれ、108%、108%、及び106%であり、いずれも比較例6、7の「容量維持率」よりも大きかった。また、「抵抗」は、それぞれ、94%、93%、及び96%であり、いずれも比較例6、7の「抵抗」よりも小さかった。

30

【0115】

このことは、 α/β が1.3より大きくなるように初期充電を行うことで、アモルファス容量が大きい全固体電池を作製することができ、かつ作製された全固体電池の「容量維持率」、及び「抵抗」が向上することを示している。

【0116】

これに対して、比較例6及び7の方法では、 α/β が、それぞれ、1.10、及び1.27になるようにして、全固体電池の作製を行った。したがって、比較例6及び7の方法は、 $\alpha/\beta > 1.3$ を満たしていない。

【0117】

比較例6及び7の方法により作製された全固体電池は、「容量維持率」が、それぞれ、96%、及び100%であった。また、「抵抗」は、それぞれ、101%、及び100%であった。

40

【0118】

また、実施例7の方法では、 α/β が0.69になるようにして、全固体電池の作製を行った。

【0119】

実施例7の方法により作製された全固体電池は、「容量維持率」が106%であった。また、「抵抗」は、99%であった。

【0120】

50

実施例7の方法では、初期充電を4.70Vまで行っており、実施例4～6の方法よりも、高い初期充電電圧であったにもかかわらず、 η は1.3よりも小さい値となっている。これは、充電電圧が高くなるにつれてニオブ酸リチウムからリチウムイオンが放出されていたが、充電電圧が4.70Vに到達する前に、ニオブ酸リチウムが放出可能なリチウムイオンをほとんど放出してしまい、正極側から負極側に移動するリチウムイオンが減少したためと考えられる。

【0121】

また、実施例7の全固体電池は、比較例6、7と比較して、「容量維持率」は大きく、「抵抗」は小さい。他方、実施例7の全固体電池は、実施例4～6と比較して、「抵抗」が大きい。これは、ニオブ酸リチウムの保護コーティングの劣化が大きいこと等によると考えられる。そのため、単に初期充電電圧を高くすればよいのではなく、 η が1.3よりも大きくなるように初期充放電を制御することにより、「容量維持率」を大きくし、かつ「抵抗」を小さくすることができる。

10

【0122】

このことから、 η が1.3よりも大きくなるように初期充放電を制御することによって、全固体電池のサイクル特性を向上させることができるといえる。

【0123】

<参考例1～6>

η の値と、リチウム含有金属酸化物による正極活物質の保護コーティングとの関係を示すために、下記のとおり、参考例1～6の全固体電池を作製し、その電池性能を評価した。

20

【0124】

1. 参考例1～3

負極活物質を天然黒鉛系カーボンに置き換えたことを除いて、実施例4と同様にして参考例1～3の全固体電池を作製した。

【0125】

作製した参考例1～3の全固体電池に対して、初期充電電圧を参考例1について4.45V、参考例2について4.55V、参考例3について4.70Vとしたことを除いて実施例4と同様にして参考例1～3の全固体電池に対して初期充電を行い、 η を測定した。

30

【0126】

2. 参考例4～6

正極活物質を、ニオブ酸リチウムによって被覆されていない $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ に置き換え、かつ負極活物質を天然黒鉛系カーボンに置き換えたことを除いて実施例4と同様にして参考例4～6の全固体電池を作製した。

【0127】

作製した参考例4～6の全固体電池に対して、初期充電電圧を参考例4について4.45V、参考例5について4.55V、参考例6について4.70Vとしたことを除いて実施例4と同様にして参考例4～6の全固体電池に対して初期充電を行い、 η を測定した。

40

【0128】

3. 測定結果

参考例1～6の全固体電池の実験条件及び測定結果を下記の表3に表した。

【0129】

【表 3】

表 3

	実験条件		測定結果
	LiNbO ₃ の有無	初期充電電圧(V)	$\beta / \alpha (-)$
参考例1	有	4.45	1.19
参考例2		4.55	1.77
参考例3		4.70	1.52
参考例4	無	4.45	0.93
参考例5		4.55	0.90
参考例6		4.70	0.53

10

【0130】

1. 表 3 の説明

表 3 において、「 / 」は、表 2 の説明において記載したとおりである。

【0131】

2. 考察

表 3 のとおり、参考例 1 ~ 3 では、 / が、それぞれ、1.19、1.77、及び 1.52 であり、1 より大きくなったのに対して、参考例 4 ~ 6 では、 / が、それぞれ、0.93、0.90、及び 0.53 であり、1 より小さくなった。このことは、ニオブ酸リチウムを正極活物質層中に含有させることによって、 / の値を大きくすることができることを示している。即ち、ニオブ酸リチウムを正極活物質層中に含有させることで、高い電圧においてより多くのリチウムイオンを負極活物質に供給できる。

20

【0132】

<<実施例 8 ~ 11 >>

下記のとおり、実施例 8 ~ 11 の全固体電池を作製し、その電池性能を評価した。

【0133】

<実施例 8 >

1. 仮の全固体リチウム二次電池の製造方法

30

(1) リチウム供給用正極活物質層の作製

分散媒としての酪酸ブチル、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンを溶解した 5 wt % 酪酸ブチル溶液、正極活物質としての $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、固体電解質としてのヨウ化リチウムを含有する $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック、及び導電助剤としての VGC F (気相法炭素繊維) を、ポリプロピレン製容器に加えて、超音波分散装置 (エスエムテ製、製品名 UH-50) で 30 秒間攪拌した。その後、ポリプロピレン製容器を振とう器 (柴田科学株式会社製、製品名 TTM-1) で 3 分間振とうし、さらに超音波分散装置で 30 秒間攪拌して正極活物質層用ペーストを作製した。

【0134】

正極活物質層用ペーストを、アプリケーションターを使用して、ブレード法にて正極集電体としてのアルミニウム箔に塗工し、その後、100 に加熱したホットプレート上で 30 分間乾燥することで正極集電体上にリチウム供給用正極活物質層を作製した。

40

【0135】

(2) 負極活物質層の作製

分散媒としての酪酸ブチル、バインダーとしてのポリフッ化ビニリデンを溶解した 5 wt % 酪酸ブチル溶液、負極活物質としてのケイ素粒子、固体電解質としてのヨウ化リチウムを含有する $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミック、及び導電助剤としての VGC F (気相法炭素繊維) を、ポリプロピレン製容器に加えて、超音波分散装置で 30 秒間攪拌した。その後、ポリプロピレン製容器を振とう器で 30 分間振とうして負極活物質層用ペーストを作製した。

50

【0136】

負極活物質層用ペーストを、アプリケーションャーを使用して、ブレード法にて負極集電体としての銅箔に塗工し、その後、100 に加熱したホットプレート上で30分間乾燥することで負極集電体上に負極活物質層を作製した。

【0137】

(3) 固体電解質層の作製

分散媒としてのヘプタン、バインダーとしてのブタジエンゴムを溶解した5wt%ヘプタン溶液、及び固体電解質としてのヨウ化リチウムを含有する $Li_2S-P_2S_5$ 系ガラスセラミックを、ポリプロピレン製容器に加えて、超音波分散装置で30秒間攪拌した。その後、ポリプロピレン製容器を振とう器で30分間振とうして固体電解質層用ペースト

10

【0138】

作製した固体電解質層用ペーストをドクターブレード法にてアルミニウム箔に塗工し、その後、100 に加熱したホットプレート上で30分間乾燥し、固体電解質層を作製した。リチウム供給用正極活物質層、失活リチウム非含有負極活物質層をそれぞれ固体電解質層と張り合わせた状態で、 6 ton/cm^2 でプレスを行い、固体電解質層側のAl箔を剥離することで、リチウム供給用正極活物質層と固体電解質層の積層体、及び失活リチウム非含有負極活物質層と固体電解質層の積層体を作製した。

【0139】

(4) 仮の全固体リチウム二次電池の作製

リチウム供給用正極活物質層と固体電解質層の積層体を直径12.5mmの打抜き治具で、負極活物質層と固体電解質層の積層体を直径13.0mmの治具でそれぞれ打ち抜いた。双方をそれぞれの固体電解質層が互いに接するように積層し、拘束治具を用いて2N/mの拘束圧で拘束して、仮の全固体リチウム二次電池とした。

20

【0140】

2. 仮の全固体リチウム二次電池に対する充放電

仮の全固体リチウム二次電池をデシケーターに入れて、0.05Cで4.55Vまで定電流定電圧充電を行った(終止電流0.01C)。その後、定電流定電圧で2.50Vまで放電した。これにより、負極活物質層にリチウムを供給した。

【0141】

3. 電池の分解・再構成

その後、仮の全固体リチウム二次電池の拘束を外し、リチウム供給用正極活物質層と固体電解質層の積層体と失活リチウム非含有負極活物質層と固体電解質層の積層体に分解した。負極活物質層と固体電解質層の積層体を第1の積層体とした。また、仮の全固体リチウム二次電池に使用したリチウム供給用正極活物質層のリチウム含有量が、新しく作製した積層体の正極活物質層のリチウム含有量の1.5倍となるようにしたことを除いて、上述の正極活物質層と固体電解質層の積層体と同様の製造方法によって新しい積層体を作製した。この新しい積層体を直径12.5mmの打抜き治具で打ち抜いたものを第2の積層体とした。

30

【0142】

下記の方法により作製した接合用固体電解質層を、第1の積層体の固体電解質層と接合用固体電解質層が接触するようにして第1の積層体上に積層し、 1.0 ton/cm^2 でプレスし、基盤としてのアルミニウム箔を剥がした。その後、第2の積層体の固体電解質層と接合用固体電解質層が接触するようにして第2の積層体を積層し、 6 ton/cm^2 でプレスして、実施例8の全固体リチウム二次電池を作製した。

40

【0143】

4. 接合用固体電解質層の作製

分散媒としてのヘプタン、バインダーとしてのブタジエンゴムを溶解した5wt%ヘプタン溶液、及び固体電解質としてのヨウ化リチウムを含有する $Li_2S-P_2S_5$ 系ガラスセラミックを、ポリプロピレン製容器に加えて、超音波分散装置で30秒間攪拌した。

50

その後、ポリプロピレン製容器を振とう器で30分間振とうして接合用固体電解質層用ペーストを作製した。

【0144】

接合用固体電解質用ペーストを、ドクターブレード法にて基盤としてのアルミニウム箔に塗工し、その後、100℃に加熱したホットプレート上で30分間乾燥させることで基盤上に接合用固体電解質層を作製し、直径13.0mmの治具で打ち抜いた。

【0145】

5. 初期充放電

完成させた実施例8の全固体リチウム二次電池をデシケーターに入れて、0.05℃で4.55Vまで定電流・定電圧充電を行った(終止電流0.01C)。その後、定電流・定電圧で2.50Vまで放電して、その放電容量を測定した。

10

【0146】

6. 容量維持率の測定初期

充放電終了後、実施例8の全固体リチウム二次電池を定電流・定電圧充電により4.40Vまで充電し、定電流・定電圧放電により2.50Vまで放電して、その放電容量を測定した(第1の放電容量)。その後、0.5時間率(2C)で4.17Vまで充電した後、3.17Vまで放電する工程を300サイクル繰り返した。300サイクル後、実施例8の全固体リチウム二次電池を定電流・定電圧充電により4.40Vまで充電し、定電流・定電圧放電により2.50Vまで放電して、その放電容量を測定した(第2の放電容量)。第2の放電容量/第1の放電容量を計算し、容量維持率を測定した。

20

【0147】

<実施例9及び10>

新しく作製した積層体の正極活物質層のリチウム含有量に対する仮の全固体リチウム二次電池に使用した正極活物質層のリチウム含有量が、実施例9では1.50倍、実施例10では1.01倍となるようにしたことを除いて、実施例8と同様にして全固体リチウム二次電池を作製した。

【0148】

実施例9及び10の全固体リチウム二次電池に対して、実施例8と同様にして初期充放電を行い、放電容量を測定した。また、実施例9及び10の全固体リチウム二次電池に対して、実施例8と同様にして容量維持率の測定を行った。

30

【0149】

<実施例11>

正極活物質層と固体電解質層の積層体、及び負極活物質層と固体電解質層の積層体の間に、実施例8の方法と同様にして作製した接合用固体電解質層を挿入して積層したことを除いて、実施例8の全固体リチウム二次電池と同様にして、実施例11の全固体リチウム二次電池を得た。実施例11の全固体リチウム二次電池に対して実施例8と同様にして初期充放電を行い、放電容量を測定した。また、実施例11の全固体リチウム二次電池に対して、実施例8と同様にして容量維持率の測定を行った。

【0150】

<測定結果>

表4は、実施例8~11の全固体電池の作製条件、電池構成、及び測定結果を示している。

40

【0151】

【表 4】

表 4

	作製条件			電池構成		測定結果	
	分解再構成の有無	A/B (-)	初期充電量 (mAh)	アモルファス化率 (%)	Z/W	抵抗 (%)	容量維持率 (%)
実施例8	有	1.82	2671	82.8	0.32	93	138
実施例9	有	1.50	2289	71.0	0.39	94	138
実施例10	有	1.01	2106	65.3	0.61	96	132
実施例11	無	-	2065	64.0	0.60	100	100

10

【0152】

1. 表 4 の説明

表 4 において、「分解再構成の有無」は、全固体電池を分解して正極活物質層を交換する工程（上述 3 の「電池の分解・再構成」）の有無を示している。

【0153】

表 4 において、「A」は、リチウム供給用正極活物質層の容量であり、実質的にはリチウム供給用正極活物質層の放出可能なリチウム含有量を表している。また、「B」は、正極活物質層の容量であり、実質的に正極活物質層の放出可能なリチウム含有量を表している。したがって、「A/B」は、リチウム供給用正極活物質層の容量を、正極活物質層の容量で除した値である。なお、実施例 11 では上述 3 の「電池の分解・再構成」を行わなかったため、数値の記載がない。

20

【0154】

また、「アモルファス化率」、及び「Z/W」は表 1 の説明において記載したとおりである。なお、表 4 では、簡便のため、「Z」及び「W」の具体的数値は省略している。

【0155】

「容量維持率」は、実施例 11 の全固体電池の耐久試験の結果を 100% として計算した値である。また、「抵抗」は、全固体電池の内部抵抗であり、実施例 11 の全固体電池の内部抵抗を 100% として計算した値である。

30

【0156】

2. 考察

実施例 10 の全固体リチウム二次電池の「抵抗」は 96% であり、実施例 11 の全固体リチウム二次電池の「抵抗」よりも小さくなっている。一方、実施例 10 の全固体リチウム二次電池の「容量維持率」は 132% であり、実施例 11 の全固体リチウム二次電池の「容量維持率」よりも大きくなっている。

【0157】

実施例 10 の全固体リチウム二次電池では、リチウム供給用正極活物質層の放出可能なリチウム含有量である「A」と、正極活物質層の放出可能なリチウム含有量である「B」の比率は 1.01 であり、大きな差がないにもかかわらず、実施例 11 の場合と比較して抵抗及び容量維持率が大幅に向上している。これは、全固体リチウム二次電池の充電によって劣化した正極活物質層を新しい正極活物質層に交換することで、抵抗を低減し、かつ容量維持率を向上させた全固体リチウム二次電池を作製することができることを示している。また、実施例 8 ~ 10 を比較すると、「A/B」の値が大きくなるにつれて「抵抗」が低減し、かつ「容量維持率」が向上しているといえる。

40

【0158】

このことから、初期充電工程を行ったことで劣化した正極活物質層を新しい正極活物質層と交換することによって、全固体電池のサイクル特性をさらに向上させることができるといえる。

【0159】

50

<< 初期充電量とアモルファス化率の関係 >>

アモルファス化率は、全固体電池に規定の電圧を加えて充電を行い、2.50Vまで放電した後、負極活物質層のうち、固体電解質層から5μm～15μm離れた位置のTEM測定によって測定された10μm×10μmの視野に存在する、少なくとも4粒子以上のケイ素粒子について（ケイ素粒子は一部が含まれていればよく、全体像が必ずしも見える必要はない。）、BF像から確認されるケイ素粒子の面積対する、ケイ素粒子のうちアモルファス化された部分の面積の割合として計算することができる。この計算により得られたアモルファス化率の値と、初期充電量の値の相関を、実施例1、比較例1及び比較例2の全固体電池について調べた。

【0160】

10

実施例1、比較例1、及び比較例2の全固体電池の初期充電量と、アモルファス化率との関係を、表5に示した。

【0161】

【表5】

表5

	初期充電量 (mAh/g)	アモルファス化率 (%)
実施例1	896	30.4
比較例1	858	26.5
比較例2	770	21.0

20

【0162】

実施例1、比較例1、及び比較例2の「初期充電量」と「アモルファス化率」の値から、図5に示されるように、「アモルファス化率 (%) = 0.031 × 初期充電量 (mAh/g)」の関係を満たしていることが確認された。

【符号の説明】

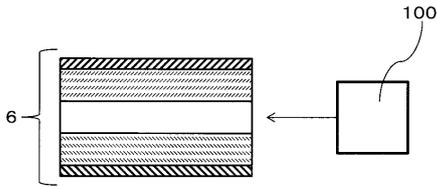
【0163】

- 1 正極集電体
- 2 正極活物質層
- 3 固体電解質層
- 4 負極活物質層
- 5 負極集電体
- 6～8 全固体電池

30

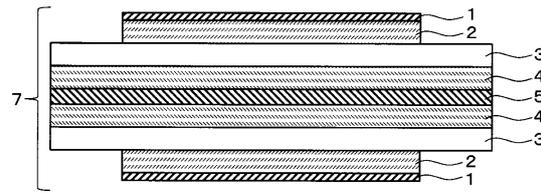
【図1】

図1



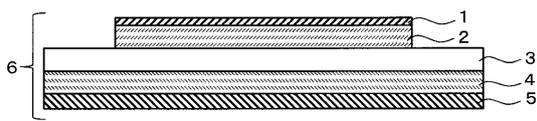
【図3】

図3



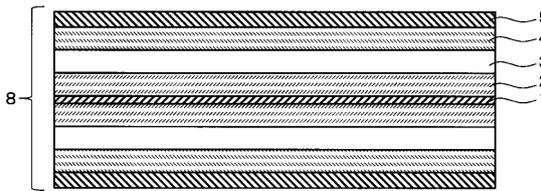
【図2】

図2



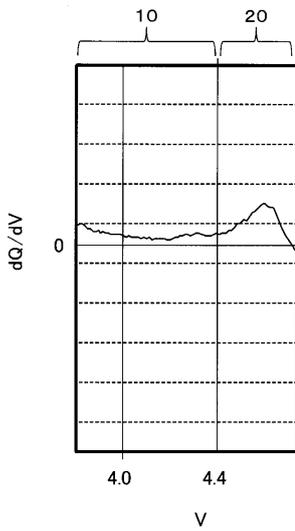
【図4】

図4



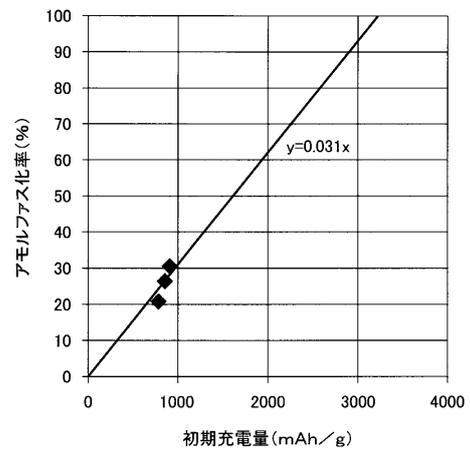
【図5】

図5



【図6】

図6



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
H 0 1 M	10/0585	(2010.01)	H 0 1 M	10/0585	
H 0 1 M	10/44	(2006.01)	H 0 1 M	10/44	P

(72)発明者 大瀧 光俊
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 大森 敬介
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 尾瀬 徳洋
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 長谷川 元
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 芳賀 健吾
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 小森 利永子

(56)参考文献 特開2013-222530(JP,A)
特開2012-099323(JP,A)
国際公開第2012/160707(WO,A1)
特開平10-144351(JP,A)
特開2014-041783(JP,A)
特開2014-086218(JP,A)
特開2001-338646(JP,A)
国際公開第2014/092349(WO,A1)
特開2012-212632(JP,A)
特開2012-142154(JP,A)
特開2013-012336(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 10/052 - 10/0585
H 0 1 M 10/44
H 0 1 M 4/13 - 4/62