

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6838521号  
(P6838521)

(45) 発行日 令和3年3月3日(2021.3.3)

(24) 登録日 令和3年2月16日(2021.2.16)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A

請求項の数 8 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-155221 (P2017-155221)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成29年8月10日 (2017.8.10)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2019-36391 (P2019-36391A)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(43) 公開日	平成31年3月7日 (2019.3.7)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
審査請求日	令和1年7月19日 (2019.7.19)	(74) 代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	李 西濤 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	野瀬 雅文 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】 全固体電池および負極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極反応として金属Liの析出-溶解反応を利用した全固体電池であって、  
負極集電体、樹脂を含有する多孔体層、固体電解質層、正極活物質層、および、正極集電体をこの順に有し、

前記多孔体層の電気抵抗が、1以上690以下であり、

前記多孔体層の厚さが、1 μm以上 14 μm以下である、全固体電池。

【請求項2】

前記樹脂が、フッ素系樹脂である、請求項1に記載の全固体電池。

【請求項3】

前記フッ素系樹脂が、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)である、請求項2に記載の全固体電池。

【請求項4】

前記多孔体層における前記樹脂の含有量が、25重量%以上であり、

前記多孔体層の厚さが、1 μm以上 4 μm以下である、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全固体電池。

【請求項5】

前記多孔体層の電気抵抗が、153以下である、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全固体電池。

【請求項6】

前記多孔体層が、電子伝導性材料を含有する、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全固体電池。

【請求項 7】

前記多孔体層が、前記樹脂のみを含有する、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全固体電池。

【請求項 8】

負極反応として金属 Li の析出 - 溶解反応を利用した全固体電池に用いられる負極であって、

負極集電体、および、樹脂を含有する多孔体層をこの順に有し、

前記多孔体層の電気抵抗が、1 以上 690 以下であり、

前記多孔体層の厚さが、1 μm 以上 14 μm 以下である、負極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、全固体電池、および、それに用いられる負極に関する。

【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る。特許文献 1 には、正極と負極とを電解質を介して配置させたりチウム二次電池であって、負極は金属リチウムとカーボンブラックとの混合体からなる負極活物質を含み、電解質はリチウムイオン伝導性を有する無機固体電解質を含むリチウム二次電池が開示されている。この技術は、デンドライトの影響を低減可能なリチウム二次電池を提供することを課題としている。

【0003】

特許文献 2 には、リチウムイオン伝導性の電解質、電解質と接する正極および負極を具備し、負極が、充放電時に金属リチウムの析出・溶解反応が生じる第 1 の電極と、金属リチウムのデンドライト状の析出を防ぐ第 2 の電極を有することを特徴とするリチウム二次電池が開示されている。この技術は、デンドライト発生の問題を解決し、金属リチウムの溶解・析出反応を負極での電気化学反応として用い、高エネルギー密度を達成することのできるリチウム二次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 2016 - 100088 号公報

【特許文献 2】特開平 10 - 302794 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献 1、2 に記載された電池は、負極反応として金属 Li の析出 - 溶解反応を利用している。金属 Li の析出 - 溶解反応を利用する場合、デンドライトによる短絡の発生を抑制することが重要である。一方、後述するように、短絡の発生を抑制することだけを試みると、金属 Li の析出 - 溶解反応の可逆性が低くなる場合がある。

【0006】

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、短絡の発生を抑制しつつ、金属 Li の析出 - 溶解反応の可逆性を高くすることができる全固体電池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】

【0007】

上記課題を解決するために、本開示においては、負極反応として金属 Li の析出 - 溶解反応を利用した全固体電池であって、負極集電体、樹脂を含有する多孔体層、固体電解質

10

20

30

40

50

層、正極活物質層、および、正極集電体をこの順に有し、上記多孔体層の電気抵抗が、1以上690以下であり、上記多孔体層の厚さが、14 $\mu$ m以下である、全固体電池を提供する。

【0008】

本開示によれば、所定の多孔体層を設けることにより、短絡の発生を抑制しつつ、金属Liの析出 - 溶解反応の可逆性を高くした全固体電池とすることができる。

【0009】

上記開示においては、上記樹脂が、フッ素系樹脂であっても良い。

【0010】

上記開示においては、上記フッ素系樹脂が、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)であっても良い。 10

【0011】

上記開示においては、上記多孔体層における上記樹脂の含有量が、25重量%以上であり、上記多孔体層の厚さが、4 $\mu$ m以下であっても良い。

【0012】

上記開示においては、上記多孔体層の電気抵抗が、153以下であっても良い。

【0013】

上記開示においては、上記多孔体層が、電子伝導性材料を含有していても良い。

【0014】

上記開示においては、上記多孔体層が、上記樹脂のみを含有していても良い。 20

【0015】

また、本開示においては、負極反応として金属Liの析出 - 溶解反応を利用した全固体電池に用いられる負極であって、負極集電体、および、樹脂を含有する多孔体層をこの順に有し、上記多孔体層の電気抵抗が、1以上690以下であり、上記多孔体層の厚さが、14 $\mu$ m以下である、負極を提供する。

【0016】

本開示によれば、所定の多孔体層を設けることにより、短絡の発生を抑制しつつ、金属Liの析出 - 溶解反応の可逆性を高くすることが可能な負極とすることができる。

【発明の効果】

【0017】

本開示の全固体電池は、短絡の発生を抑制しつつ、金属Liの析出 - 溶解反応の可逆性を高くすることができるという効果を奏する。 30

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本開示の全固体電池の一例を示す概略断面図である。

【図2】従来の金属Liの析出を説明する概略断面図である。

【図3】本開示における金属Liの析出を説明する概略断面図である。

【図4】本開示の負極の一例を示す概略断面図である。

【図5】実施例4-1で得られた評価用セル(充電後)の断面画像である。

【図6】多孔体層を設けなかった評価用セル(充電後)の断面画像である。 40

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本開示の全固体電池および負極について、詳細に説明する。

【0020】

A. 全固体電池

図1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1(a)に示される全固体電池10は、負極集電体5、樹脂を含有する多孔体層6、固体電解質層3、正極活物質層1、および、正極集電体4をこの順に有する。なお、本開示においては、負極集電体5および多孔体層6を、負極と称する場合がある。同様に、正極活物質層1および正極集電体4を、正極と称する場合がある。また、全固体電池10は、負極反応として金属Li 50

の析出 - 溶解反応を利用した電池であり、エネルギー密度が高いという利点を有する。また、図 1 ( b ) に示すように、全固体電池 1 0 では、充電により、固体電解質層 3 および多孔体層 6 の間に、析出 L i である負極活物質層 2 が生じる。

#### 【 0 0 2 1 】

本開示によれば、所定の多孔体層を設けることにより、短絡の発生を抑制しつつ、金属 L i の析出 - 溶解反応の可逆性を高くした全固体電池とすることができる。上述したように、金属 L i の析出 - 溶解反応を利用した全固体電池の場合、デンドライトによる短絡 ( 内部短絡 ) の発生を抑制することが重要である。一方、短絡の程度は様々であり、正負極の電位差がなくなってしまう程の激しい短絡もあれば、正負極の電位差は維持しつつも、電圧が低下する程度の短絡もある。後者は、微小な短絡と表現することができる。微小な短絡は、特に急速充電を行うときに問題になる。

10

#### 【 0 0 2 2 】

ここで、図 2 は、従来の金属 L i の析出を説明する概略断面図である。図 2 ( a ) に示すように、充電初期では、L i イオン伝導体である固体電解質 3 1、および、電子伝導体である負極集電体 5 が接触する点が、金属 L i の析出起点となる。その後、析出した金属 L i による応力増加が生じる。その結果、隣り合う固体電解質の空隙に金属 L i が伸張する。金属 L i は電子伝導性があるため、空隙に伸張した金属 L i、および、固体電解質 3 1 が接触する点が、金属 L i の新たな析出起点となる。その結果、図 2 ( b ) に示すように、金属 L i は、固体電解質 3 1 の表面に沿って、正極側に伸張する。すなわち、金属 L i の析出方向が、主に正極に向かう方向になり、微小な短絡が生じやすくなる。

20

#### 【 0 0 2 3 】

一方、図 3 は、本開示における金属 L i の析出を説明する概略断面図である。図 3 ( a ) に示すように、L i イオン伝導体である固体電解質 3 1、および、電子伝導体である負極集電体 5 の間には、多孔体層 6 が存在する。多孔体層 6 は、通常、負極集電体 5 よりも電気抵抗が高い。そのため、金属 L i の析出起点に電流が集中することが抑制され、析出起点の活性が低下する。また、多孔体層 6 は、三次元構造を有するため、金属 L i の析出方向が、正極に向かう方向のみならず、他の方向 ( 例えば、正極に向かう方向とは交差する方向 ) に分散される。その結果、図 3 ( b ) に示すように、固体電解質 3 1 および多孔体層 6 の界面において、均一に金属 L i が析出し、微小な短絡が生じにくくなる。

30

#### 【 0 0 2 4 】

ところで、例えば、微小短絡の発生を抑制することだけを試みると、金属 L i の析出 - 溶解反応の可逆性が低くなる場合がある。例えば、多孔体層 6 の厚さを大きくすればするほど、微小な短絡は生じなくなる。しかしながら、本願発明者等は、微小短絡の発生を抑制することだけを試みると、放電時 ( 金属 L i の溶解時 ) に L i イオン伝導パスが切れやすくなり、結果として、金属 L i の析出 - 溶解反応の可逆性が低くなる ( 金属 L i の析出反応に比べて、金属 L i の溶解反応が生じにくくなる ) という新たな課題を知見した。そこで、多孔体層における電気抵抗および厚さを所定の範囲に設定することで、短絡の発生を抑制しつつ、金属 L i の析出 - 溶解反応の可逆性を高くすることができた。

以下、本開示の全固体電池について、構成ごとに説明する。

#### 【 0 0 2 5 】

##### 1 . 負極

本開示における負極は、負極集電体および多孔体層を有する。なお、負極は、多孔体層を基準として、負極集電体とは反対側に、析出 L i である負極活物質層をさらに有していても良い。

40

#### 【 0 0 2 6 】

多孔体層の電気抵抗は、通常、1 Ω 以上であり、4 Ω 以上であっても良い。多孔体層の電気抵抗が小さすぎると、金属 L i の析出起点に電流が集中することを効果的に抑制できない可能性がある。一方、多孔体層の電気抵抗は、通常、690 Ω 以下であり、345 Ω 以下であっても良く、153 Ω 以下であっても良く、115 Ω 以下であっても良い。多孔体層の電気抵抗が大きすぎると、金属 L i の析出 - 溶解反応の可逆性が低くなる可能性が

50

ある。なお、実用化に向けて仮に体積エネルギー密度  $800 \text{ Wh/L}$  が必要とすると、単位面積容量  $4.35 \text{ mAh/cm}^2$  となる設計が必要となる。電気抵抗を  $x$  [ ] とし、電流密度を  $y$  [ A ] とし、許容可能な電圧変化を  $1$  [ V ] とした場合、 $x \times y = 1$  を満たすように設計する。航続距離  $300 \text{ km}$  を有する車両を時速  $100 \text{ km/h}$  で使用すると、 $C/3$  ( $1.45 \text{ mAh/cm}^2$ ) のレートが必要となり、 $x \times 1.45 = 1$  から、 $x = 690$  となる。すなわち、多孔体層の電気抵抗は、 $690$  以下であることが好ましい。

#### 【0027】

多孔体層の厚さは、通常、 $14 \mu\text{m}$  以下であり、 $11 \mu\text{m}$  以下であっても良い。多孔体層の厚さが大きすぎると、金属  $\text{Li}$  の析出 - 溶解反応の可逆性が低くなる可能性がある。また、金属  $\text{Li}$  の析出 - 溶解反応の可逆性が高いという観点から、多孔体層の厚さは、例えば、 $4 \mu\text{m}$  以下であっても良い。一方、多孔体層の厚さは、例えば、 $0.5 \mu\text{m}$  以上であり、 $1 \mu\text{m}$  以上であっても良い。多孔体層の厚さが小さすぎると、短絡の発生を効果的に抑制できない可能性がある。

10

#### 【0028】

多孔体層の空隙率は、例えば、 $5\%$  以上であり、 $15\%$  以上であっても良く、 $45\%$  以上であっても良い。一方、多孔体層の空隙率は、 $100\%$  未満である。空隙率の測定方法としては、例えば、後述する実施例に記載するように、多孔体層の見かけの体積 ( $V_1$ )、および、多孔体層の真体積 ( $V_2$ ) から算出する方法が挙げられる。この場合、多孔体層の空隙率は、 $(V_1 - V_2) / V_1 \times 100$  から求められる。なお、例えば、多孔体層の断面画像を異なる位置で複数取得し、画像解析の結果から、多孔体層の空隙率を算出しても良い。

20

#### 【0029】

多孔体層は、少なくとも樹脂を含有する。多孔体層は、樹脂のみを含有していても良く、他の材料を含有していても良い。他の材料としては、例えば、電子伝導性材料が挙げられる。また、多孔体層は、負極活物質を含有しないことが好ましい。また、多孔体層は、樹脂および電子伝導性材料のみを含有していても良い。なお、多孔体層の電気抵抗は、例えば、樹脂の種類、樹脂の含有量、電子伝導性材料の種類、電子伝導性材料の含有量、多孔体層の厚さ、多孔体層の空隙率の少なくとも一つを調節することで、コントロールできる。

#### 【0030】

多孔体層に含まれる樹脂としては、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) 等のフッ素系樹脂、アクリレートブタジエンゴム (ABR)、スチレンブタジエンゴム (SBR) 等のゴム系樹脂等が挙げられる。フッ素系樹脂は、化学的安定性および絶縁性が高いという性質を有する。多孔体層における樹脂の含有量は、特に限定されないが、例えば、 $5$  重量% 以上であり、 $15$  重量% 以上であっても良く、 $25$  重量% 以上であっても良い。多孔体層における樹脂の含有量は、 $100$  重量% であっても良く、 $100$  重量% 未満であっても良い。

30

#### 【0031】

電子伝導性材料としては、例えば、炭素材料、金属材料が挙げられる。炭素材料としては、例えば、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック (KB) 等のカーボンブラック、気相成長炭素繊維 (VGCF)、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノファイバー (CNF) 等の繊維状炭素材料が挙げられる。多孔体層における電子伝導性材料の含有量は、特に限定されないが、例えば、 $5$  重量% 以上であり、 $10$  重量% 以上であっても良い。多孔体層における樹脂の含有量は、例えば、 $95$  重量% 以下であり、 $85$  重量% 以下であっても良い。

40

#### 【0032】

多孔体層の形成方法は、特に限定されないが、例えば、少なくとも樹脂を含有する組成物を、負極集電体に塗布する方法が挙げられる。上記組成物は、電子伝導性材料をさらに含有していても良い。また、上記組成物は、樹脂を溶解させる溶媒、または、樹脂を分散させる分散媒を有していても良い。

50

## 【0033】

一方、負極集電体の材料としては、例えば、SUS（ステンレス鋼）、銅、ニッケル、カーボン等が挙げられる。また、負極集電体の形状としては、例えば、箔状が挙げられる。負極集電体の厚さは、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、 $1\mu\text{m}$ 以上であっても良い。負極集電体の厚さが小さすぎると、集電機能が低くなる可能性がある。一方、負極集電体の厚さは、例えば、 $1\text{mm}$ 以下であり、 $100\mu\text{m}$ 以下であっても良い。負極集電体の厚さが大きすぎると、全固体電池のエネルギー密度が低くなる可能性がある。

## 【0034】

## 2. 固体電解質層

本開示における固体電解質層は、少なくとも固体電解質を含有する。固体電解質は、無機固体電解質であることが好ましい。無機固体電解質としては、例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、窒化物固体電解質が挙げられる。

10

## 【0035】

硫化物固体電解質は、通常、Li元素およびS元素を有する。さらに、硫化物固体電解質は、P元素、Ge元素、Sn元素およびSi元素の少なくとも一種を含有することが好ましい。また、硫化物固体電解質は、O元素およびハロゲン元素（例えばF元素、Cl元素、Br元素、I元素）の少なくとも一種を含有していても良い。

## 【0036】

硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{SnS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI} - \text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Li}_2\text{O} - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{B}_2\text{S}_3 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Z}_m\text{S}_n$ （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、 $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ を含む原料組成物を用いてなる材料を意味し、他の記載についても同様である。

20

30

## 【0037】

固体電解質は、ガラスであっても良く、ガラスセラミックスであっても良く、結晶材料であっても良い。ガラスは、原料組成物（例えば $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ の混合物）を非晶質処理することにより得ることができる。非晶質処理としては、例えば、メカニカルミリングが挙げられる。メカニカルミリングは、乾式メカニカルミリングであっても良く、湿式メカニカルミリングであっても良いが、後者が好ましい。容器等の壁面に原料組成物が固着することを防止できるからである。また、ガラスセラミックスは、ガラスを熱処理することにより得ることができる。また、結晶材料は、例えば、原料組成物に対して固相反応処理することにより得ることができる。

## 【0038】

固体電解質の形状は、粒子状であることが好ましい。また、固体電解質の平均粒径（ $D_{50}$ ）は、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ 以上である。一方、固体電解質の平均粒径（ $D_{50}$ ）は、例えば、 $10\mu\text{m}$ 以下であり、 $5\mu\text{m}$ 以下であっても良い。固体電解質の $25\mu\text{m}$ におけるLiイオン伝導度は、例えば $1 \times 10^{-4}\text{S/cm}$ 以上であり、 $1 \times 10^{-3}\text{S/cm}$ 以上であることが好ましい。

40

## 【0039】

固体電解質層における固体電解質の含有量は、例えば、70重量%以上であり、90重量%以上であっても良い。固体電解質層は、必要に応じて、結着材を含有していても良い。結着材としては、上記「1. 負極」に記載した樹脂を例示することができる。また、固体電解質層の厚さは、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上である。一方、固体電解質層の厚さは、例

50

例えば、 $300\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であっても良い。

【0040】

### 3. 正極

本開示における正極は、正極集電体および正極活物質層を有する。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、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。

【0041】

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

【0042】

また、酸化物活物質の表面には、 $\text{Li}$ イオン伝導性酸化物を含有するコート層が形成されていても良い。酸化物活物質と、固体電解質との反応を抑制できるからである。 $\text{Li}$ イオン伝導性酸化物としては、例えば、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ が挙げられる。コート層の厚さは、例えば、 $0.1\ \text{nm}$ 以上であり、 $1\ \text{nm}$ 以上であっても良い。一方、コート層の厚さは、例えば、 $100\ \text{nm}$ 以下であり、 $20\ \text{nm}$ 以下であっても良い。酸化物活物質表面におけるコート層の被覆率は、例えば、 $70\%$ 以上であり、 $90\%$ 以上であっても良い。

【0043】

また、硫黄系活物質は、少なくとも $\text{S}$ 元素を含有する活物質である。硫黄系活物質は、 $\text{Li}$ 元素を含有していても良く、含有していなくても良い。硫黄系活物質としては、例えば、単体硫黄、硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )、多硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}_x$ 、 $2 < x < 8$ )が挙げられる。

【0044】

固体電解質としては、上記「2. 固体電解質層」に記載した固体電解質を例示することができる。導電化材および結着材としては、それぞれ、上記「1. 負極」に記載した電子伝導性材料および樹脂を例示することができる。また、正極活物質層の厚さは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上である。一方、正極活物質層の厚さは、例えば、 $300\ \mu\text{m}$ 以下であり、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であっても良い。

【0045】

一方、正極集電体の材料としては、例えば、 $\text{SUS}$ 、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタン、カーボン等が挙げられる。また、正極集電体の形状としては、例えば、箔状が挙げられる。正極集電体の厚さは、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上であり、 $1\ \mu\text{m}$ 以上であっても良い。一方、正極集電体の厚さは、例えば、 $1\ \text{mm}$ 以下であり、 $100\ \mu\text{m}$ 以下であっても良い。

【0046】

### 4. 全固体電池

本開示の全固体電池は、負極集電体、多孔体層、固体電解質層、正極活物質層、および、正極集電体をこの順に有する。図1(a)に示すように、固体電解質層3および多孔体層6の間に、負極活物質層を有しなくても良い。特に、固体電解質層3および多孔体層6は、直接接触していることが好ましい。一方、図1(b)に示すように、全固体電池10は、固体電解質層3および多孔体層6の間に、析出 $\text{Li}$ である負極活物質層2を有していても良い。

【0047】

本開示の全固体電池は、多孔体層を有することから、充電後に、緻密な析出 $\text{Li}$ 層(負

10

20

30

40

50

極活物質層)が形成される。析出Li層の空隙率は、例えば、10%以下であり、5%以下であっても良い。一方、析出Li層の空隙率は、0%であっても良く、0%より大きくてもよい。例えば、負極活物質としてLi箔を用いた場合、Li箔の空隙率は、通常、0%であるが、析出Li層は、僅かに空隙が生じる場合もある。なお、析出Li層の空隙率は、析出Li層の断面画像を観察することにより確認することができる。

【0048】

本開示の全固体電池は、通常、二次電池であり、例えば車載用電池として有用である。二次電池には、二次電池の一次電池的使用(充電後、一度の放電だけを目的とした使用)も含まれる。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、円筒型および角型が挙げられる。また、本開示の全固体電池は、多孔体層を有することから、高いレートを充電しても、短絡の発生を抑制できる。そのため、本開示においては、上述した全固体電池を用い、1C以上のレートで充電する充電方法を提供することもできる。

10

【0049】

B. 負極

図4は、本開示の負極の一例を示す概略断面図である。図4に示される負極20は、負極反応として金属Liの析出-溶解反応を利用した全固体電池に用いられる負極であって、負極集電体5、および、樹脂を含有する多孔体層6をこの順に有する。

【0050】

本開示によれば、所定の多孔体層を設けることにより、短絡の発生を抑制しつつ、金属Liの析出-溶解反応の可逆性を高くすることが可能な負極とすることができる。本開示の負極についての詳細は、上記「A. 全固体電池」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。

20

【0051】

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】

【0052】

[実施例1-1]

電子伝導性材料として、ケッチェンブラック(KB)を準備し、樹脂として、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を準備した。次に、KBおよびPVDFを、KB:PVDF=75:25の重量比で混合し、負極集電体(Cu箔)上に塗工し、厚さ3μmの多孔体層を形成した。

30

【0053】

次に、硫化物固体電解質(LiBrおよびLiIを含むLi<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系材料)101.7mgを準備した。その後、多孔体層の表面に、硫化物固体電解質を配置し、1ton/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスし、厚さ500μmの固体電解質層を形成した。次に、正極活物質(LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>)26.7mg、硫化物固体電解質(LiBrおよびLiIを含むLi<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系材料)4.2mgおよび導電化材(VGCF)0.4mgを含有する正極合材を準備した。その後、固体電解質層の表面に、正極合材を配置し、6ton/cm<sup>2</sup>の圧力でプレスし、厚さ82.6μmの正極活物質層を形成した。このようにして評価用セルを得た。なお、評価用セルの作製は、アルゴン雰囲気下で行った。

40

【0054】

[実施例1-2]

多孔体層の厚さを5μmに変更したこと以外は、実施例1-1と同様にして評価用セルを得た。

【0055】

[実施例1-3]

多孔体層の厚さを11μmに変更したこと以外は、実施例1-1と同様にして評価用セ

50



ルを得た。

【0056】

[実施例2]

多孔体層における樹脂含有量を50重量%に変更し、多孔体層の厚さを2 $\mu$ mに変更したこと以外は、実施例1-1と同様にして評価用セルを得た。

【0057】

[実施例3-1]

多孔体層における樹脂含有量を89重量%に変更したこと以外は、実施例1-1と同様にして評価用セルを得た。

【0058】

[実施例3-2]

多孔体層の厚さを9 $\mu$ mに変更したこと以外は、実施例3-1と同様にして評価用セルを得た。

【0059】

[実施例3-3]

多孔体層の厚さを14 $\mu$ mに変更したこと以外は、実施例3-1と同様にして評価用セルを得た。

【0060】

[実施例4-1]

多孔体層における樹脂含有量を95重量%に変更し、多孔体層の厚さを2 $\mu$ mに変更したこと以外は、実施例1-1と同様にして評価用セルを得た。

【0061】

[実施例4-2]

多孔体層の厚さを5 $\mu$ mに変更したこと以外は、実施例4-1と同様にして評価用セルを得た。

【0062】

[実施例4-3]

多孔体層の厚さを9 $\mu$ mに変更したこと以外は、実施例4-1と同様にして評価用セルを得た。

【0063】

[実施例5]

電子伝導性材料を用いず、多孔体層の厚さを1 $\mu$ mに変更したこと以外は、実施例1-1と同様にして評価用セルを得た。

【0064】

[比較例1]

多孔体層における樹脂含有量を15重量%に変更し、多孔体層の厚さを22 $\mu$ mに変更したこと以外は、実施例1-1と同様にして評価用セルを得た。

【0065】

[比較例2]

多孔体層の厚さを2 $\mu$ mに変更したこと以外は、比較例1と同様にして評価用セルを得た。

【0066】

[比較例3]

電子伝導性材料を用いず、多孔体層の厚さを4 $\mu$ mに変更したこと以外は、実施例1-1と同様にして評価用セルを得た。

【0067】

[参考例1]

負極集電体としてSUS箔を用い、多孔体層を設けなかったこと以外は、実施例1-1と同様にして評価用セルを得た。

【0068】

10

20

30

40

50

## [ 評価 ]

## ( 電気抵抗測定 )

実施例 1 - 1 ~ 実施例 5 および比較例 1 ~ 3 における多孔体層に対して、電気抵抗測定を行った。具体的には、負極集電体 (Cu 箔) および多孔体層を有する積層体を SUS ピンで挟み、0.2 N の拘束圧で拘束したサンプルを作製し、電気抵抗を測定した。

## 【 0 0 6 9 】

実施例 1 - 1、1 - 3、実施例 2、実施例 3 - 1、3 - 3、実施例 4 - 1、4 - 3、比較例 1、比較例 2 については、以下の条件により、多孔体層の電気抵抗を求めた。まず、ブランクテストとして、負極集電体 (Cu 箔) をサンプルとしてのみを用い、100  $\mu$ A の電流を 1 分間印加し、10 秒間休止する。その後、-100  $\mu$ A の電流を 1 分間印加し、10 秒間休止する。電流値を、 $\pm 200 \mu$ A、 $\pm 400 \mu$ A、 $\pm 1000 \mu$ A に変更し、上記試験を繰り返す。その後、電流 (X) - 電圧 (y) プロットグラフにおいて、最小二乗法により計算した傾きを、ブランクの電気抵抗とした。次に、ブランクテストと同様の条件により、積層体の電気抵抗を求めた。積層体の電気抵抗からブランクの電気抵抗を引き、多孔体層の電気抵抗とした。

10

## 【 0 0 7 0 】

一方、実施例 5、比較例 3 については、以下の条件により、多孔体層の電気抵抗を求めた。まず、ブランクテストとして、負極集電体 (Cu 箔) をサンプルとしてのみを用い、10  $\mu$ A の電流を 1 分間印加し、1 分間休止する。その後、-10  $\mu$ A の電流を 1 分間印加し、1 分間休止する。電流値を、 $\pm 20 \mu$ A、 $\pm 40 \mu$ A に変更し、上記試験を繰り返す。その後、電流 (X) - 電圧 (y) プロットグラフにおいて、最小二乗法により計算した傾きを、ブランクの電気抵抗とした。次に、ブランクテストと同様の条件により、積層体の電気抵抗を求めた。積層体の電気抵抗からブランクの電気抵抗を引き、多孔体層の電気抵抗とした。

20

## 【 0 0 7 1 】

電気抵抗測定の結果を表 1 に示す。なお、実施例 1 - 2 については、電気抵抗を測定していないが、その電気抵抗は、実施例 1 - 1 および実施例 1 - 3 の電気抵抗の中間値になることが示唆される。実施例 3 - 2 および実施例 4 - 2 についても、同様である。

## 【 0 0 7 2 】

## ( 空隙率測定 )

実施例 1 - 1 ~ 実施例 5 および比較例 1 ~ 3 における多孔体層に対して、空隙率測定を行った。まず、多孔体層の厚さおよび重量を測定した。次に、(多孔体層の厚さ)  $\times$  (多孔体層の面積 (1  $\text{cm}^2$ )) により、見かけの体積 ( $V_1$ ) を求めた。次に、(多孔体層の重量)  $\times$  (各材料の質量比) により、各材料の重量を求めた。次に、(各材料の重量) / (各材料の真密度) により、各材料の真体積を求めた。次に、各材料の真体積を合計し、多孔体層の真体積 ( $V_2$ ) を求めた。次に、( $V_1 - V_2$ ) /  $V_1 \times 100$  より、多孔体層の空隙率 (%) を求めた。その結果を表 1 に示す。

30

## 【 0 0 7 3 】

## ( 充放電試験 )

実施例 1 - 1 ~ 実施例 5、比較例 1 ~ 3 および参考例 1 で得られた評価用セルに対して、充放電試験を行った。まず、60 の恒温槽に評価用セルを 3 時間静置し、セル温度を均一化した。次に、評価用セルを、電流密度 8.7  $\text{mA} / \text{cm}^2$  (2 C 相当) の一定電流で充電を開始し、充電容量 4.35  $\text{mAh} / \text{cm}^2$  到達時点で休止した。10 分後に、電流密度 0.435  $\text{mA} / \text{cm}^2$  (0.1 C 相当) の一定電流で放電を開始し、電圧 3.0 V 到達時点で終了した。これにより、充電後 OCV および放電容量を求めた。その結果を表 1 に示す。

40

## 【 0 0 7 4 】

なお、充電後 OCV は、微小短絡の影響を評価できる。正極活物質として用いた  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  は、SOC (state of charge) が高くなるほど、OCP が高くなる。これに対して、金属 Li は析出量に依らず OCP は一定である。そのため

50

、OCVが高いことは、充電容量が一定でも、より高いSOCまで充電できたことを意味する。言い換えると、微小短絡が生じるほど、充電時のロスが大きくなり、充電後OCVは小さくなる。逆に、微小短絡が生じないほど、充電時のロスが小さくなり、充電後OCVは大きくなる。表1では、充電後OCVが、4.12V以上である場合をAとし、4.10V以下である場合をBとした。また、放電容量は、金属Liの析出-溶解反応の可逆性を評価できる。可逆性が高いほど、放電容量は大きくなり、可逆性が低いほど、放電容量は小さくなる。表1では、放電容量が、3.00mAh以上である場合をAとし、2.00mAh以上3.00mAh未満である場合をBとし、2.00mAh未満である場合をCとした。

【0075】

【表1】

	多孔質層				充電後OCV [V]	評価	放電容量 [mAh]	評価
	樹脂含有量 [wt %]	厚さ [ $\mu$ m]	空隙率 [%]	電気抵抗 [ $\Omega$ ]				
実施例1-1	25	3	74.4	1.01	4.28	A	4.12	A
実施例1-2	25	5	94.9	-	4.23	A	3.91	A
実施例1-3	25	11	88.4	4.64	4.12	A	3.15	A
実施例2	50	2	60.7	4.93	4.15	A	3.47	A
実施例3-1	89	3	54.7	54.31	4.15	A	3.31	A
実施例3-2	89	9	66.8	-	4.18	A	3.16	A
実施例3-3	89	14	74.7	114.50	4.3	A	3.02	A
実施例4-1	95	2	65.3	39.05	4.29	A	3.98	A
実施例4-2	95	5	61.7	-	4.25	A	3.61	A
実施例4-3	95	9	48.3	90.83	4.22	A	3.21	A
実施例5	100	1	17.6	152.98	4.28	A	3.52	A
比較例1	15	22	89.6	3.11	4.23	A	2.70	B
比較例2	15	2	61.9	0.48	3.88	B	1.70	C
比較例3	100	4	10.7	13452.13	3.89	B	1.58	C
参考例1					3.98	B	1.70	C

【0076】

表1に示されるように、多孔体層の厚さおよび電気抵抗が所定の範囲内にある場合、充電後OCVおよび放電容量の結果が良好であった。すなわち、短絡（特に微小短絡）の発生を抑制しつつ、金属Liの析出-溶解反応の可逆性を高くすることができることが確認された。

【0077】

各実施例では負極集電体としてCu箔を用い、参考例1では負極集電体としてSUS箔を用いているため、直接的な対比はできないが、多孔体層を設けることで、充電後OCVが大きくなり、短絡が抑制されることが示唆された。

【0078】

一方、短絡の抑制だけを試みると、比較例1のように、多孔体層の厚さを大きくすることが有効である。実際に、比較例1では、充電後OCVが、各実施例と同等であった。しかしながら、比較例1では、多孔体層の厚さが大きすぎるため、放電時に金属Liの溶解反応が進行しにくくなり、放電容量が小さくなった。これに対して、各実施例では、多孔体層の厚さが小さいため、放電時に金属Liの溶解反応が進行しやすくなり、放電容量が大きくなった。また、例えば実施例1-1~実施例1-3を比べると、多孔体層の厚さが大きくなるほど、放電容量が小さくなる傾向にあった。この傾向は、他の実施例でも同様であった。その理由も、上記と同様に、多孔体層の厚さが大きいほど、放電時に金属Liの溶解反応が進行しにくくなるためであると推測される。

【0079】

また、例えば実施例1-1および比較例2を比べると、多孔体層の電気抵抗が小さすぎると、充電後OCVが小さくなること（短絡が生じやすくなること）が確認された。言い

10

20

30

40

50

換えると、電気抵抗が適度に大きいことで、金属Liの析出起点に電流が集中することが抑制され、その結果、固体電解質層および多孔体層の界面において、均一に金属Liが析出することが示唆された。また、例えば実施例5および比較例3を比べると、多孔体層の電気抵抗が大きすぎると、特に放電容量が小さくなることが確認された。放電容量が小さくなる理由は、多孔体層の電気抵抗が大きすぎると、電子が多孔体層を伝導しにくくなるためであると推測される。

【0080】

(断面観察)

実施例4-1で得られた評価用セル(充電後)の断面を、SEM-EDX(走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分光法)により観察した。その結果を図5に示す。なお、図5(b)は、図5(a)の一部を拡大した拡大図である。図5に示すように、実施例4-1では、固体電解質層および多孔体層の間に析出したLiの厚さが均一であった。特に、図5(b)に示すように、析出Liは、一部疎な部分を含むものの、密な層を形成していることが確認された。このように、本開示においては、所定の多孔体層を設けることで、固体電解質層および多孔体層の界面において、均一に金属Liが析出することが確認された。

10

【0081】

これに対して、図6は、多孔体層を設けなかった評価用セル(充電後)の断面画像である。図6では、固体電解質層および多孔体層の間に析出したLiの厚さが不均一であった。さらに、析出Liは、全体的に疎な層を形成することが確認された。なお、図6では、固体電解質層および析出Liの間に空間があるが、固体電解質層の析出Li側の表面と、析出Liの固体電解質層側の表面とは、対応した形状を有していることが分かる。

20

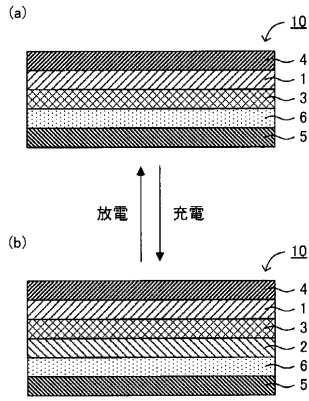
【符号の説明】

【0082】

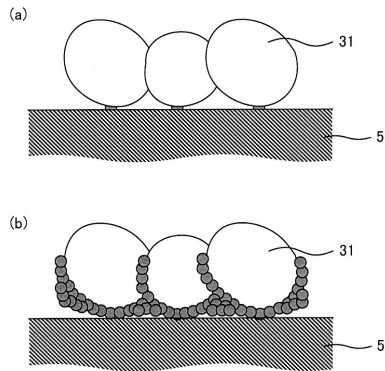
- 1 ... 正極活物質層
- 2 ... 負極活物質層
- 3 ... 固体電解質層
- 4 ... 正極集電体
- 5 ... 負極集電体
- 6 ... 多孔体層
- 10 ... 全固体電池
- 20 ... 負極

30

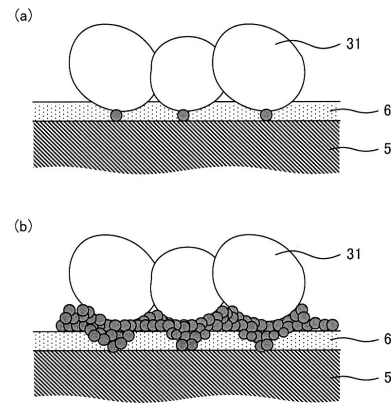
【図1】



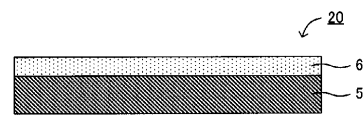
【図2】



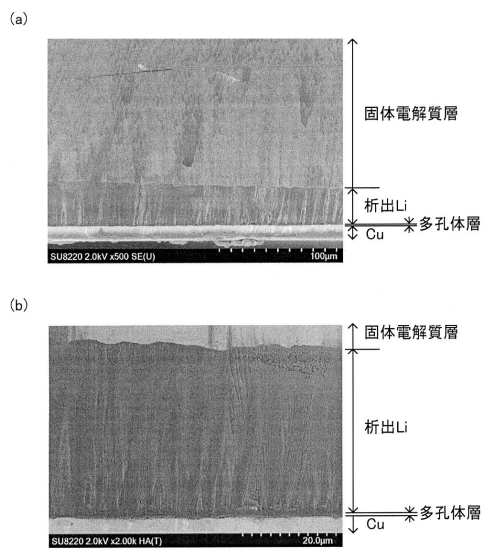
【図3】



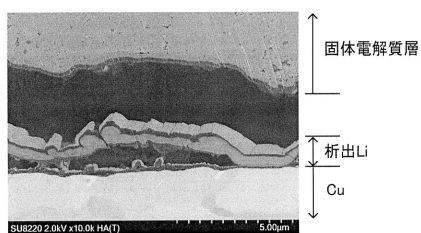
【図4】



【図5】



【図6】



---

フロントページの続き

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 特開2013-073846(JP,A)  
国際公開第2013/151046(WO,A1)  
特開2017-084515(JP,A)  
特開2017-130283(JP,A)  
特表2015-520926(JP,A)  
米国特許出願公開第2017/0207440(US,A1)  
米国特許出願公開第2015/0064569(US,A1)  
米国特許出願公開第2013/0309571(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62  
H01M 4/66  
H01M 10/052  
H01M 10/0562