

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7248043号
(P7248043)

(45)発行日 令和5年3月29日(2023.3.29)

(24)登録日 令和5年3月20日(2023.3.20)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 10/052(2010.01)	H 0 1 M 10/052
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M 10/0562
H 0 1 M 4/485(2010.01)	H 0 1 M 4/485
H 0 1 M 4/36(2006.01)	H 0 1 M 4/36 E
H 0 1 M 4/131(2010.01)	H 0 1 M 4/131

請求項の数 8 (全19頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-16357(P2021-16357)	(73)特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
(22)出願日	令和3年2月4日(2021.2.4)	(74)代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(65)公開番号	特開2022-119322(P2022-119322 A)	(74)代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
(43)公開日	令和4年8月17日(2022.8.17)	(74)代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
審査請求日	令和4年6月17日(2022.6.17)	(72)発明者	長瀬 浩 東京都中央区日本橋室町二丁目3番1号 プライムプラネットエナジー&ソリューションズ株式会社内
		審査官	式部 玲

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 全固体電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質層と、負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に配置された固体電解質層と、を有する全固体電池であって、

前記負極活物質層は、第1負極活物質および第2負極活物質を含有し、

前記第1負極活物質は、チタン酸リチウムであり、

前記第2負極活物質は、 $1.0V (vs Li^+ / Li)$ 以上 $2.0V (vs Li^+ / Li)$ 以下の電位における放電容量を100%放電容量とし、前記100%放電容量における0%以上50%以下の容量における平均電位を P_1 とし、前記100%放電容量における50%以上100%以下の容量における平均電位を P_2 とした場合に、前記 P_2 と前記 P_1 との差が $0.1V$ 以上であり、

前記負極活物質層の厚さを T とし、厚さ方向における前記固体電解質層側の端部から $T/2$ までの前記負極活物質層の領域を X とし、前記厚さ方向における前記 $T/2$ から前記固体電解質層とは反対側の端部までの前記負極活物質層の領域を Y とし、前記 X における前記第1負極活物質および前記第2負極活物質の合計に対する前記第1負極活物質の体積割合を X_1 とし、前記 Y における前記第1負極活物質および前記第2負極活物質の合計に対する前記第1負極活物質の体積割合を Y_1 とした場合に、前記 X_1 が前記 Y_1 より小さい、全固体電池。

【請求項2】

前記 X_1 が、0体積%以上30体積%以下である、請求項1に記載の全固体電池。

【請求項 3】

前記 Y₁ が、70 体積%以上 100 体積%以下である、請求項 1 または請求項 2 に記載の全固体電池。

【請求項 4】

正極活物質層と、負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に配置された固体電解質層と、を有する全固体電池であって、

前記負極活物質層は、第 1 負極活物質および第 2 負極活物質を含有し、

前記第 1 負極活物質は、チタン酸リチウムであり、

前記第 2 負極活物質は、 $1.0\text{ V (vs Li}^+ / \text{Li)}$ 以上 $2.0\text{ V (vs Li}^+ / \text{Li)}$ 以下の電位における放電容量を 100%放電容量とし、前記 100%放電容量における 0%以上 50%以下の容量における平均電位を P₁ とし、前記 100%放電容量における 50%以上 100%以下の容量における平均電位を P₂ とした場合に、前記 P₂ と前記 P₁ との差が 0.1 V 以上であり、

10

前記負極活物質層が複数の構成層を有し、前記複数の構成層において、前記固体電解質層に最も近い層を構成層 A とし、前記固体電解質層から最も遠い層を構成層 B とし、前記構成層 A における前記第 1 負極活物質および前記第 2 負極活物質の合計に対する前記第 1 負極活物質の体積割合を A₁ とし、前記構成層 B における前記第 1 負極活物質および前記第 2 負極活物質の合計に対する前記第 1 負極活物質の体積割合を B₁ とした場合に、前記 A₁ が前記 B₁ より小さい、全固体電池。

【請求項 5】

20

前記 A₁ が、0 体積%以上 30 体積%以下である、請求項 4 に記載の全固体電池。

【請求項 6】

前記 B₁ が、70 体積%以上 100 体積%以下である、請求項 4 または請求項 5 に記載の全固体電池。

【請求項 7】

前記第 2 負極活物質は、 $1.4\text{ V (vs Li}^+ / \text{Li)}$ 以上 $2.0\text{ V (vs Li}^+ / \text{Li)}$ 以下の電位における放電容量が 100 mA h / g 以上である、請求項 1 から請求項 6 までのいずれかの請求項に記載の全固体電池。

【請求項 8】

前記第 2 負極活物質が、ニオブチタン酸化物およびニオブタンゲステン酸化物の少なくとも一方である、請求項 1 から請求項 7 までのいずれかの請求項に記載の全固体電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、全固体電池に関する。

【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。

40

【0003】

負極活物質として、チタン酸リチウムが知られている。例えば特許文献 1 には、正極または負極にチタン酸リチウム焼結体を使用した全固体電池が開示されている。また、特許文献 2 には、第 1 層および第 2 層を含む負極活物質層を備え、第 2 層がチタン酸リチウムを含有する全固体電池が開示されている。また、全固体電池に関する技術ではないものの、特許文献 3 には、負極活物質層がチタン含有酸化物を含有する電極群が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2015 - 185337 号公報

50

特開 2020 - 174004 号公報

特開 2019 - 053946 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

チタン酸リチウムは、後述するように、充放電曲線においてプラトー領域が占める割合が多い。そのため、負極活物質としてチタン酸リチウムを用いると、負極活物質層の厚さ方向において電極反応が偏りやすく、その結果、抵抗が高くなりやすい。

【0006】

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、抵抗が低い全固体電池を提供することを主目的とする。

10

【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、正極活物質層と、負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に配置された固体電解質層と、を有する全固体電池であって、上記負極活物質層は、第1負極活物質および第2負極活物質を含有し、上記第1負極活物質は、チタン酸リチウムであり、上記第2負極活物質は、 1.0V ($v\text{ s Li}^+/\text{Li}$) 以上 2.0V ($v\text{ s Li}^+/\text{Li}$) 以下の電位における放電容量を 100% 放電容量とし、上記 100% 放電容量における 0% 以上 50% 以下の容量における平均電位を P_1 とし、上記 100% 放電容量における 50% 以上 100% 以下の容量における平均電位を P_2 とした場合に、上記 P_2 と上記 P_1 との差が 0.1V 以上であり、上記負極活物質層の厚さを T とし、厚さ方向における上記固体電解質層側の端部から $T/2$ までの上記負極活物質層の領域を X とし、上記厚さ方向における上記 $T/2$ から上記固体電解質層とは反対側の端部までの上記負極活物質層の領域を Y とし、上記 X における上記第1負極活物質および上記第2負極活物質の合計に対する上記第1負極活物質の体積割合を X_1 とし、上記 Y における上記第1負極活物質および上記第2負極活物質の合計に対する上記第1負極活物質の体積割合を Y_1 とした場合に、上記 X_1 が上記 Y_1 より小さい、全固体電池を提供する。

20

【0008】

本開示によれば、チタン酸リチウムである第1負極活物質とともに、特定の第2負極活物質を用い、さらに、固体電解質層側の第1負極活物質の割合を相対的に少なくし、固体電解質層とは反対側の第1負極活物質を相対的に多くすることで、抵抗が低い全固体電池とすることができる。

30

【0009】

上記開示においては、上記 X_1 が、 0 体積%以上 30 体積%以下であってもよい。

【0010】

上記開示においては、上記 Y_1 が、 70 体積%以上 100 体積%以下であってもよい。

【0011】

また、本開示においては、正極活物質層と、負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に配置された固体電解質層と、を有する全固体電池であって、上記負極活物質層は、第1負極活物質および第2負極活物質を含有し、上記第1負極活物質は、チタン酸リチウムであり、上記第2負極活物質は、 1.0V ($v\text{ s Li}^+/\text{Li}$) 以上 2.0V ($v\text{ s Li}^+/\text{Li}$) 以下の電位における放電容量を 100% 放電容量とし、上記 100% 放電容量における 0% 以上 50% 以下の容量における平均電位を P_1 とし、上記 100% 放電容量における 50% 以上 100% 以下の容量における平均電位を P_2 とした場合に、上記 P_2 と上記 P_1 との差が 0.1V 以上であり、上記負極活物質層が複数の構成層を有し、上記複数の構成層において、上記固体電解質層に最も近い層を構成層 A とし、上記固体電解質層から最も遠い層を構成層 B とし、上記構成層 A における上記第1負極活物質および上記第2負極活物質の合計に対する上記第1負極活物質の体積割合を A_1 とし、上記構成層 B における上記第1負極活物質および上記第2負極活物質の合計に対す

40

50

る上記第1負極活物質の体積割合を B_1 とした場合に、上記 A_1 が上記 B_1 より小さい、全固体電池を提供する。

【0012】

本開示によれば、チタン酸リチウムである第1負極活物質とともに、特定の第2負極活物質を用い、さらに、固体電解質層側の第1負極活物質の割合を相対的に少なくし、固体電解質層とは反対側の第1負極活物質を相対的に多くすることで、抵抗が低い全固体電池とすることができる。

【0013】

上記開示においては、上記 A_1 が、0体積%以上30体積%以下であってもよい。

【0014】

上記開示においては、上記 B_1 が、70体積%以上100体積%以下であってもよい。

【0015】

上記開示において、上記第2負極活物質は、 $1.4\text{V}(\text{vsLi}^+/\text{Li})$ 以上 $2.0\text{V}(\text{vsLi}^+/\text{Li})$ 以下の電位における放電容量が 100mAh/g 以上であってもよい。

【0016】

上記開示においては、上記第2負極活物質が、ニオブチタン酸化物およびニオブタンゲステン酸化物の少なくとも一方であってもよい。

【発明の効果】

【0017】

本開示においては、抵抗が低い全固体電池を提供できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本開示における全固体電池を例示する概略断面図である。

【図2】本開示における負極活物質層を例示する概略断面図である。

【図3】本開示における負極活物質層を例示する概略断面図である。

【図4】作用極にLTOを用い、対極にLi箔を用いたハーフセルの充放電曲線である。

【図5】LTOを含有する負極活物質層の充電状態による状態変化を示す概略断面図である。

【図6】作用極にTNOを用い、対極にLi箔を用いたハーフセルの充放電曲線である。

【図7】実施例1、2、比較例1、2および参考例1で得られた全固体電池に対する抵抗測定の結果である。

【図8】実施例1および比較例1、2で得られた全固体電池に対する急速充放電試験の結果である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下、本開示における全固体電池について、詳細に説明する。

【0020】

図1は、本開示における全固体電池を例示する概略断面図である。図1に示す全固体電池10は、正極活物質層1と、負極活物質層2と、正極活物質層1および負極活物質層2の間に配置された固体電解質層3と、正極活物質層1の集電を行う正極集電体4と、負極活物質層2の集電を行う負極集電体5と、を有する。負極活物質層2は、第1負極活物質としてチタン酸リチウムを含有し、第2負極活物質として特定の活物質を含有する。

【0021】

図2は、本開示における負極活物質層を例示する概略断面図である。図2に示すように、負極活物質層2の厚さを T とし、厚さ方向 D_T における固体電解質層3側の端部から $T/2$ までの負極活物質層2の領域を X とし、厚さ方向 D_T における $T/2$ から固体電解質層3とは反対側の端部(負極集電体5側の端部)までの負極活物質層2の領域を Y とする。すなわち、負極活物質層2を、厚さ方向 D_T において半分に分割し、固体電解質層3側の領域を X とし、負極集電体5側の領域を Y とする。領域 X における第1負極活物質およ

10

20

30

40

50

び第2負極活物質の合計に対する第1負極活物質の体積割合を X_1 とし、領域Yにおける第1負極活物質および第2負極活物質の合計に対する第1負極活物質の体積割合を Y_1 とする。本開示においては、通常、 X_1 が Y_1 より小さい。すなわち、領域Xでは、第1負極活物質（チタン酸リチウム）の体積割合が相対的に少なく、領域Yでは、第1負極活物質（チタン酸リチウム）の体積割合が相対的に多い。

【0022】

図3は、本開示における負極活物質層を例示する概略断面図である。図3に示す負極活物質層2は、複数の構成層（構成層21および構成層22）を有する。複数の構成層において、固体電解質層3に最も近い層（構成層21）を構成層Aとし、固体電解質層3から最も遠い層（構成層22）を構成層Bとする。さらに、構成層Aにおける第1負極活物質および第2負極活物質の合計に対する第1負極活物質の体積割合を A_1 とし、構成層Bにおける第1負極活物質および第2負極活物質の合計に対する第1負極活物質の体積割合を B_1 とする。本開示においては、通常、 A_1 が B_1 より小さい。すなわち、構成層Aでは、第1負極活物質（チタン酸リチウム）の体積割合が相対的に少なく、構成層Bでは、第1負極活物質（チタン酸リチウム）の体積割合が相対的に多い。

10

【0023】

本開示によれば、チタン酸リチウムである第1負極活物質とともに、特定の第2負極活物質を用い、さらに、固体電解質層側の第1負極活物質の割合を相対的に少なくし、固体電解質層とは反対側の第1負極活物質を相対的に多くすることで、抵抗が低い全固体電池とすることができる。

20

【0024】

チタン酸リチウムは、充放電に伴う膨張収縮が生じない、酸化物であることから化学的安定性が高い、充電状態で良好な電子伝導性が発現する等の利点を有する。一方、チタン酸リチウムは、充放電曲線においてプラトー領域が占める割合が多い。図4は、作用極に $Li_4Ti_5O_{12}$ （LTO）を用い、対極にLi箔を用いたハーフセルの充放電曲線である。図4に示すように、LTOは、Li挿入時（全固体電池における充電時）およびLi脱離時（全固体電池における放電時）のいずれにおいても、プラトー領域が占める割合が多い。なお、Li挿入時（全固体電池における充電時）にLTOの電位は低下し、Li脱離時（全固体電池における放電時）にLTOの電位は上昇する。

【0025】

充放電曲線においてプラトー領域が占める割合が多いと、負極活物質層の厚さ方向において電極反応が偏りやすい。図5は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ （LTO）を含有する負極活物質層の充電状態による状態変化を示す概略断面図である。まず、図5（a）に示す全固体電池は、負極活物質層（AN）、固体電解質層（SE）および正極活物質層（CA）を、厚さ方向に沿って、この順に有する。図5（a）に示すように、SOC（State of Charge）が0%である時、負極活物質層（AN）は、厚さ方向において均一な色味である。

30

【0026】

次に、図5（b）に示すように、SOCが50%である時、固体電解質層（SE）側の負極活物質層（AN）の領域では、色が濃くなる。これは、SE側に位置するLTOにLiが挿入されたことを示している。一方、SOCが50%である時、固体電解質層（SE）とは反対側の負極活物質層（AN）の領域では、図5（a）と同程度の色味が維持されている。これは、SEとは反対側に位置するLTOにLiが挿入されていないことを示している。次に、図5（c）に示すように、SOCが100%である時、負極活物質層（AN）は、厚さ方向において均一な濃い色味となる。これは、負極活物質層（AN）に含まれるLTO全体に、Liが挿入されたことを示している。

40

【0027】

次に、SOC100%からSOC50%まで放電すると、図5（d）に示すように、固体電解質層（SE）側の負極活物質層（AN）の領域では、色が薄くなる。これは、SE側に位置するLTOからLiが脱離したことを示している。一方、SOCが50%である時、固体電解質層（SE）とは反対側の負極活物質層（AN）の領域では、図5（c）と

50

同程度の色味が維持されている。これは、SEとは反対側に位置するLTOからLiが脱離していないことを示している。

【0028】

図5(a)～(d)に示すように、負極活物質(LTO)とLiとの反応は、固体電解質層(SE)に近い負極活物質層(AN)の領域で生じやすく、固体電解質層(SE)から遠い負極活物質層(AN)の領域で生じにくい。そのため、SOCが低い場合は、厚さ方向におけるイオン伝導抵抗の影響は少ないが、SOCが高くなると、厚さ方向におけるイオン伝導抵抗の影響が大きくなる。その結果、負極活物質層の厚さ方向において電極反応が偏りやすい。

【0029】

これに対して、本開示においては、第1負極活物質(チタン酸リチウム)とともに、第1負極活物質よりもプラトー領域が占める割合が少ない第2負極活物質(例えばニオブチタン酸化物)を用いる。図6は、作用極にTiNb₂O₇(TNO)を用い、対極にLi箔を用いたハーフセルの充放電曲線である。

【0030】

図6に示すように、TNOは、LTOよりもプラトー領域が占める割合が少ない。そのため、Li挿入時(全固体電池における充電時)の初期段階において、TNOは、LTOよりも高い電位でLiが挿入される。その結果、固体電解質層(SE)から遠い負極活物質層(AN)の領域において、TNOは、LTOよりも早く反応し、厚さ方向における電極反応の偏りを緩和することができる。その結果、充電時の抵抗を低減することができる。また、Li脱離時(全固体電池における放電時)の初期段階において、TNOは、LTOよりも低い電位でLiが脱離する。その結果、固体電解質層(SE)から遠い負極活物質層(AN)の領域において、TNOは、LTOよりも早く反応し、厚さ方向における電極反応の偏りを緩和することができる。その結果、放電時の抵抗を低減することができる。このように、本開示においては、チタン酸リチウムである第1負極活物質とともに、特定の第2負極活物質を用いることで、抵抗が低い負極活物質層とすることができる。

【0031】

さらに、本開示においては、固体電解質層側の第1負極活物質の割合を相対的に少なくし、固体電解質層とは反対側の第1負極活物質を相対的に多くする。このような傾斜を設けることで、厚さ方向における電極反応の偏りをさらに緩和することができ、効果的に抵抗の低減を図ることができる。また、後述する実施例に記載するように、固体電解質層側の第1負極活物質の割合を相対的に少なくし、固体電解質層とは反対側の第1負極活物質を相対的に多くすることで、レート特性が良好な全固体電池とすることができる。

【0032】

1. 負極活物質層

本開示における負極活物質層は、負極活物質として、第1負極活物質および第2負極活物質を少なくとも含有する。負極活物質層は、固体電解質、導電材およびバインダーの少なくとも一つをさらに含有していてもよい。

【0033】

(1) 第2負極活物質

まず、第2負極活物質について説明する。第2負極活物質は、1.0V(vs Li⁺/Li)以上2.0V(vs Li⁺/Li)以下の電位における放電容量を100%放電容量とし、100%放電容量における0%以上50%以下の容量における平均電位をP₁とし、100%放電容量における50%以上100%以下の容量における平均電位をP₂とした場合に、P₂とP₁との差が、通常、0.1V以上である。なお、全固体電池における第2負極活物質は、放電により電位が上昇するため、P₂は、通常、P₁より大きい。

【0034】

P₁およびP₂は、以下の方法により求めることができる。まず、第2負極活物質を含有する作用極と、固体電解質層と、Li箔である対極とを有するハーフセルを準備する。なお、作用極は、必要に応じて、固体電解質および導電材の少なくとも一方を含有してい

10

20

30

40

50

てもよい。次に、ハーフセルに対して、 $1/10C$ で定電流放電を行い、第2負極活物質にSOC100%に相当する量のLiを挿入させる。その後、 $1/10C$ で定電流充電を行い、第2負極活物質からLiを脱離させる。この際、 $1.0V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以上 $2.0V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以下の電位における容量を測定し、100%放電容量を求める。次に、Li脱離曲線から、100%放電容量における0%以上50%以下の容量における平均電位 P_1 と、100%放電容量における50%以上100%以下の容量における平均電位 P_2 と、を求める。

【0035】

P_2 と P_1 との差は、 $0.2V$ 以上であってもよく、 $0.3V$ 以上であってもよく、 $0.4V$ 以上であってもよい。なお、図6に示すTNOにおける P_2 と P_1 との差は、 $0.3V$ である。また、 P_1 は、第1負極活物質の放電反応電位(プラトー電位)より低いことが好ましい。 P_1 は、例えば、 $1.5V$ ($v_{sLi^+/Li}$)より小さく、 $1.45V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以下であってもよい。また、 P_2 は、第1負極活物質の放電反応電位(プラトー電位)より高くてもよい。 P_2 は、例えば、 $1.5V$ ($v_{sLi^+/Li}$)より大きく、 $1.55V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以上であってもよい。

10

【0036】

また、第2負極活物質は、 $2.0V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以下 $1.0V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以上の電位における充電容量を100%充電容量とし、100%充電容量における0%以上50%以下の容量における平均電位を P_3 とし、100%充電容量における50%以上100%以下の容量における平均電位を P_4 とした場合に、 P_3 と P_4 との差が、 $0.1V$ 以上であってもよい。なお、全固体電池における第2負極活物質は、充電により電位が低下するため、 P_3 は、通常、 P_4 より大きい。

20

【0037】

P_3 および P_4 は、以下の方法により求めることができる。すなわち、上記と同様にしてハーフセルを準備し、 $1/10C$ で定電流放電を行い、第2負極活物質にLiを挿入させる。この際、 $2.0V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以下 $1.0V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以上の電位における容量を測定し、100%充電容量を求める。次に、Li挿入曲線から、100%充電容量における0%以上50%以下の容量における平均電位 P_3 と、100%充電容量における50%以上100%以下の容量における平均電位 P_4 と、を求める。

【0038】

P_3 と P_4 との差は、 $0.2V$ 以上であってもよく、 $0.3V$ 以上であってもよく、 $0.4V$ 以上であってもよい。また、 P_3 は、第1負極活物質の充電反応電位(プラトー電位)より高いことが好ましい。 P_3 は、例えば、 $1.5V$ ($v_{sLi^+/Li}$)より大きく、 $1.55V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以上であってもよい。 P_4 は、第1負極活物質の充電反応電位(プラトー電位)より低くてもよい。 P_4 は、例えば、 $1.5V$ ($v_{sLi^+/Li}$)より小さく、 $1.45V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以下であってもよい。

30

【0039】

第2負極活物質は、 $1.4V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以上 $2.0V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以下の電位における放電容量が、例えば $100mAh/g$ 以上である。この放電容量は、以下の方法により求めることができる。すなわち、上記と同様にしてハーフセルを準備し、 $1/10C$ で第2負極活物質にSOC100%に相当する量のLiを挿入させる。その後、 $1/10C$ で定電流充電を行い、第2負極活物質からLiを脱離させる。この際、 $1.4V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以上 $2.0V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以下の電位における容量を測定し、上記放電容量を求める。第2負極活物質は、 $1.4V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以上 $2.0V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以下の電位における放電容量が、 $120mAh/g$ 以上であってもよく、 $140mAh/g$ 以上であってもよい。

40

【0040】

第2負極活物質は、 $2.0V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以下 $1.4V$ ($v_{sLi^+/Li}$)以上の電位における充電容量が $100mAh/g$ 以上であってもよい。この充電容量は、以下の方法により求めることができる。すなわち、上記と同様にしてハーフセルを準備し

50

、1 / 1 0 Cで定電流放電を行い、第2負極活物質にLiを挿入させる。この際、2 . 0 V (v s L i + / L i) 以下1 . 4 V (v s L i + / L i) 以上の電位における容量を測定し、上記充電容量を求める。第2負極活物質は、2 . 0 V (v s L i + / L i) 以下1 . 4 V (v s L i + / L i) 以上の電位における充電容量が、1 2 0 m A h / g 以上であってもよく、1 4 0 m A h / g 以上であってもよい。

【0041】

第2負極活物質の放電反応電位および充電反応電位は、特に限定されないが、それぞれ、例えば、1 . 0 V (v s L i + / L i) 以上2 . 0 V (v s L i + / L i) 以下である。

【0042】

第2負極活物質は、金属元素および酸素元素を含有すること、すなわち、金属酸化物であることが好ましい。金属酸化物は、化学的安定性が高いからである。金属酸化物に含まれる金属元素としては、例えば、Nb、Ti、Wが挙げられる。金属酸化物は、上記金属元素を1種のみ含有していてもよく、2種以上含有していてもよい。

10

【0043】

第2負極活物質の一例としては、ニオブチタン酸化物が挙げられる。ニオブチタン酸化物は、Nb、Tiおよび を含有する化合物である。ニオブチタン酸化物としては、例えば、TiNb₂O₇、Ti₂Nb₁₀O₂₉が挙げられる。また、第2負極活物質の他の例としては、ニオブタングステン酸化物が挙げられる。ニオブタングステン酸化物は、Nb、WおよびOを含有する化合物である。ニオブタングステン酸化物としては、例えば、Nb₂WO₈、Nb₂W₁₅O₅₀、Nb₄W₇O₃₁、Nb₈W₉O₄₇、Nb₁₄W₃O₄₄、Nb₁₆W₅O₅₅、Nb₁₈W₁₆O₉₃が挙げられる。

20

【0044】

第2負極活物質の平均粒径(D₅₀)は、例えば10nm以上であり、100nm以上であってもよい。一方、第2負極活物質の平均粒径(D₅₀)は、例えば50μm以下であり、20μm以下であってもよい。平均粒径(D₅₀)は、例えば、レーザー回折式粒度分布計、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定から算出できる。

【0045】

(2) 第1負極活物質

次に、第1負極活物質について説明する。第1負極活物質は、チタン酸リチウムである。チタン酸リチウムは、Li、TiおよびOを含有する化合物である。

30

【0046】

第1負極活物質は、1 . 0 V (v s L i + / L i) 以上2 . 0 V (v s L i + / L i) 以下の電位における放電容量を100%放電容量とし、100%放電容量における0%以上50%以下の容量における平均電位をP' ₁とし、100%容量における50%以上100%以下の容量における平均電位をP' ₂とした場合に、P' ₂とP' ₁との差が0 . 1 V未満であってもよい。P' ₁およびP' ₂は、上述した第2負極活物質におけるP₁およびP₂と同様にして求めることができる。

【0047】

第1負極活物質は、2 . 0 V (v s L i + / L i) 以下1 . 0 V (v s L i + / L i) 以上の電位における充電容量を100%充電容量とし、100%充電容量における0%以上50%以下の容量における平均電位をP' ₃とし、100%充電容量における50%以上100%以下の容量における平均電位をP' ₄とした場合に、P' ₃とP' ₄との差が0 . 1 V未満であってもよい。P' ₃およびP' ₄は、上述した第2負極活物質におけるP₃およびP₄と同様にして求めることができる。

40

【0048】

第1負極活物質は、1 . 4 V (v s L i + / L i) 以上2 . 0 V (v s L i + / L i) 以下の電位における放電容量が100mAh/g以上であることが好ましい。同様に、第1負極活物質は、2 . 0 V (v s L i + / L i) 以下1 . 4 V (v s L i + / L i) 以上の電位における充電容量が100mAh/g以上であることが好ましい。放電容量および充電容量の測定方法については、上述した第2負極活物質における放電容量および充電容

50

量の測定方法と同様である。

【0049】

第1負極活物質の放電反応電位および充電反応電位は、特に限定されないが、それぞれ、例えば、 $1.0\text{ V (vs Li}^+/\text{Li)}$ 以上 $2.0\text{ V (vs Li}^+/\text{Li)}$ 以下である。

【0050】

第1負極活物質の具体例としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_4TiO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ が挙げられる。第1負極活物質の形状としては、例えば、粒子状が挙げられる。第1負極活物質の平均粒径(D_{50})は、例えば 10 nm 以上であり、 100 nm 以上であってもよい。一方、第1負極活物質の平均粒径(D_{50})は、例えば $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。平均粒径(D_{50})は、例えば、レーザー回折式粒度分布計、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定から算出できる。

10

【0051】

(3)負極活物質層

本開示における負極活物質層は、第1負極活物質および第2負極活物質を含有する。負極活物質層は、負極活物質として、第1負極活物質および第2負極活物質のみを含有していてもよく、他の負極活物質を含有していてもよい。負極活物質層に含まれる全ての負極活物質に対する、第1負極活物質および第2負極活物質の合計の割合は、例えば $50\text{ 体積}\%$ 以上であり、 $70\text{ 体積}\%$ 以上であってもよく、 $90\text{ 体積}\%$ 以上であってもよい。

【0052】

また、上述した図2に示したように、負極活物質層2の厚さを T とし、厚さ方向 D_T における固体電解質層3側の端部から $T/2$ までの負極活物質層2の領域を X とし、厚さ方向 D_T における $T/2$ から固体電解質層3とは反対側の端部(負極集電体5側の端部)までの負極活物質層2の領域を Y とする。さらに、領域 X における第1負極活物質および第2負極活物質の合計に対する第1負極活物質の体積割合を X_1 とし、領域 Y における第1負極活物質および第2負極活物質の合計に対する第1負極活物質の体積割合を Y_1 とする。

20

【0053】

本開示においては、通常、 X_1 が Y_1 より小さい。 X_1 に対する Y_1 の割合(Y_1/X_1)は、特に限定されないが、通常、 1 より大きく、 1.1 以上であってもよく、 1.5 以上であってもよく、 2.0 以上であってもよい。一方、 X_1 に対する Y_1 の割合(Y_1/X_1)は、例えば 10 以下である。なお、後述する実施例2のように、 X_1 が $30\text{ 体積}\%$ であり、 Y_1 が $70\text{ 体積}\%$ である場合、 Y_1/X_1 は 2.3 になる。

30

【0054】

また、 X_1 は、 $0\text{ 体積}\%$ であってもよく、 $0\text{ 体積}\%$ より大きくてもよい。一方、 X_1 は、例えば $50\text{ 体積}\%$ 以下であり、 $40\text{ 体積}\%$ 以下であってもよく、 $30\text{ 体積}\%$ 以下であってもよい。また、 Y_1 は、 $100\text{ 体積}\%$ であってもよく、 $100\text{ 体積}\%$ より小さくてもよい。一方、 Y_1 は、例えば $50\text{ 体積}\%$ 以上であり、 $60\text{ 体積}\%$ 以上であってもよく、 $70\text{ 体積}\%$ 以上であってもよい。

【0055】

本開示における負極活物質層は、単層構造を有していてもよく、複層構造を有していてもよい。前者の場合、単層構造において、固体電解質層側の第1負極活物質の割合が相対的に少なく、固体電解質層とは反対側の第1負極活物質の割合が相対的に多い。後者の場合、負極活物質層を構成する構成層の数は、 2 であってもよく、 3 以上であってもよい。

40

【0056】

また、上述した図3に示したように、負極活物質層2が、複数の構成層(構成層21および構成層22)を有し、複数の構成層において、固体電解質層3に最も近い層(構成層21)を構成層Aとし、固体電解質層3から最も遠い層(構成層22)を構成層Bとする。さらに、構成層Aにおける第1負極活物質および第2負極活物質の合計に対する第1負極活物質の体積割合を A_1 とし、構成層Bにおける第1負極活物質および第2負極活物質の合計に対する第1負極活物質の体積割合を B_1 とする。

【0057】

50

本開示においては、通常、 A_1 が B_1 より小さい。 A_1 に対する B_1 の割合(B_1/A_1)は、特に限定されないが、通常、1より大きく、1.1以上であってもよく、1.5以上であってもよく、2.0以上であってもよい。一方、 A_1 に対する B_1 の割合(B_1/A_1)は、例えば1.0以下である。

【0058】

また、 A_1 は、0体積%であってもよく、0体積%より大きくてもよい。一方、 A_1 は、例えば50体積%以下であり、40体積%以下であってもよく、30体積%以下であってもよい。また、 B_1 は、100体積%であってもよく、100体積%より小さくてもよい。一方、 B_1 は、例えば50体積%以上であり、60体積%以上であってもよく、70体積%以上であってもよい。なお、第1負極活物質および第2負極活物質は、それぞれ、構成層に均一に分散されていることが好ましい。

10

【0059】

負極活物質層における負極活物質の割合は、例えば30体積%以上であり、50体積%以上であってもよい。負極活物質の割合が少なすぎると、体積エネルギー密度の向上が図れない可能性がある。一方、負極活物質層における負極活物質の割合は、例えば80体積%以下である。負極活物質の割合が多すぎると、良好な電子伝導パスおよびイオン伝導パスが形成されない可能性がある。

【0060】

負極活物質層は、固体電解質を含有することが好ましい。良好なイオン伝導パスが形成されるからである。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、ハロゲン化物固体電解質等の無機固体電解質が挙げられる。

20

【0061】

硫化物固体電解質としては、例えば、Li元素、X元素(Xは、P、As、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、Inの少なくとも一種である)、および、S元素を含有する固体電解質が挙げられる。また、硫化物固体電解質は、O元素およびハロゲン元素の少なくとも一方をさらに含有していてもよい。ハロゲン元素としては、例えば、F元素、Cl元素、Br元素、I元素が挙げられる。硫化物固体電解質は、ガラス(非晶質)であってもよく、ガラスセラミックスであってもよい。硫化物固体電解質としては、例えば、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-LiBr-Li_2S-P_2S_5$ 、 Li_2S-SiS_2 、 Li_2S-GeS_2 、 $Li_2S-P_2S_5-GeS_2$ が挙げられる。

30

【0062】

負極活物質層は、固体電解質として、無機固体電解質のみを含有していてもよい。また、負極活物質層は、電解液(液体電解質)を含有してもよく、含有しなくてもよい。また、負極活物質層は、ゲル電解質を含有してもよく、含有しなくてもよい。また、負極活物質層は、ポリマー電解質を含有してもよく、含有しなくてもよい。

【0063】

負極活物質層は、導電材を含有することが好ましい。導電材としては、例えば、炭素材料、金属粒子、導電性ポリマーが挙げられる。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)等の粒子状炭素材料、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)等の繊維状炭素材料が挙げられる。

40

【0064】

負極活物質層は、バインダーを含有していてもよい。バインダーとしては、例えば、フッ化物系バインダー、ポリイミド系バインダー、ゴム系バインダーが挙げられる。また、負極活物質層の厚さは、例えば、0.1 μ m以上、1000 μ m以下である。負極活物質層は、全固体電池に用いられる。全固体電池の詳細については後述する。

【0065】

2. 正極活物質層

本開示における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層である。また、正極活物質層は、必要に応じて、導電材、固体電解質およびバインダーの少なくとも一つを

50

含有していてもよい。

【0066】

正極活物質としては、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。

【0067】

酸化物活物質の表面には、 Li イオン伝導性酸化物を含有する保護層が形成されていてもよい。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。 Li イオン伝導性酸化物としては、例えば、 LiNbO_3 が挙げられる。保護層の厚さは、例えば、1nm以上30nm以下である。また、正極活物質として、例えば Li_2S を用いることもできる。

10

【0068】

正極活物質の形状としては、例えば、粒子状が挙げられる。正極活物質の平均粒径(D_{50})は、特に限定されないが、例えば10nm以上であり、100nm以上であってもよい。一方、正極活物質の平均粒径(D_{50})は、例えば50 μm 以下であり、20 μm 以下であってもよい。

【0069】

導電材としては、例えば、炭素材料、金属粒子、導電性ポリマーが挙げられる。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)等の粒子状炭素材料、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)等の繊維状炭素材料が挙げられる。

20

【0070】

正極活物質層に用いられる固体電解質およびバインダーについては、上記「1. 負極活物質層」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。正極活物質層の厚さは、例えば、0.1 μm 以上、1000 μm 以下である。

【0071】

3. 固体電解質層

本開示における固体電解質層は、正極活物質層および負極活物質層の間に配置され、少なくとも固体電解質を含有する層である。固体電解質層は、固体電解質として硫化物固体電解質を含有することが好ましい。また、固体電解質層はバインダーを含有していてもよい。固体電解質層に用いられる固体電解質およびバインダーについては、上記「1. 負極活物質層」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。固体電解質層の厚さは、例えば、0.1 μm 以上、1000 μm 以下である。

30

【0072】

4. 全固体電池

本開示における全固体電池は、通常、正極活物質層の集電を行う正極集電体と、負極活物質層の集電を行う負極集電体と、を有する。正極集電体および負極集電体の形状としては、例えば、箔状が挙げられる。正極集電体の材料としては、例えば、SUS、アルミニウム、ニッケル、カーボンが挙げられる。また、負極集電体の材料としては、例えば、SUS、銅、ニッケル、カーボンが挙げられる。

40

【0073】

本開示における全固体電池は、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単位を少なくとも1つ有し、2以上有していてもよい。全固体電池が複数の発電単位を有する場合、それらは、並列接続されていてもよく、直列接続されていてもよい。本開示における全固体電池は、正極集電体、正極物質層、固体電解質層、負極活物質層および負極集電体を収納する外装体を備える。外装体の種類は特に限定されないが、例えば、ラミネート外装体が挙げられる。

【0074】

50

本開示における全固体電池は、正極活物質層、固体電解質層および負極活物質層に対して、厚さ方向に沿って拘束圧を付与する拘束治具を有していてもよい。拘束圧を付与することで、良好なイオン伝導パスおよび電子伝導パスが形成される。拘束圧は、例えば0.1 MPa以上であり、1 MPa以上であってもよく、5 MPa以上であってもよい。一方、拘束圧は、例えば100 MPa以下であり、50 MPa以下であってもよく、20 MPa以下であってもよい。

【0075】

本開示における全固体電池は、典型的には全固体リチウムイオン二次電池である。全固体電池の用途は、特に限定されないが、例えば、ハイブリッド自動車、電気自動車、ガソリン自動車、ディーゼル自動車等の車両の電源が挙げられる。特に、ハイブリッド自動車または電気自動車の駆動用電源に用いられることが好ましい。また、本開示における全固体電池は、車両以外の移動体（例えば、鉄道、船舶、航空機）の電源として用いられてもよく、情報処理装置等の電気製品の電源として用いられてもよい。

10

【0076】

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、本開示における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における技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0077】

20

[実施例1]

(負極の作製)

原料として、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 粒子、 TiNb_2O_7 (TNO) 粒子、硫化物固体電解質、気相成長法炭素繊維、PVdF系バインダー、酪酸ブチルを準備し、これらを超音波分散装置によって攪拌することで、負極スラリー および負極スラリー を得た。負極スラリー における各原料の体積割合は、LTO粒子：TNO粒子：硫化物固体電解質：気相成長法炭素繊維：PVdF系バインダー = 0：59.7：32.2：2.5：5.6とした。すなわち、負極スラリー には、TNO粒子を用い、LTO粒子を用いなかった。一方、負極スラリー における各原料の体積割合は、LTO粒子：TNO粒子：硫化物固体電解質：気相成長法炭素繊維：PVdF系バインダー = 59.7：0：32.2：2.5：5.6とした。すなわち、負極スラリー には、LTO粒子を用い、TNO粒子を用いなかった。

30

【0078】

負極スラリー をブレード法によって、205 μm のギャップにてAl箔上に塗工し、ホットプレート上で100、30分間の条件で乾燥させた。乾燥させた塗工層と、負極集電体としての粗化Ni箔とを対向させ、ロールプレス機を用いて、プレス圧力10 kN/cmの条件でプレスした。その後、Al箔を剥離し、負極集電体および負極活物質層を有する中間体を得た。

【0079】

次に、負極スラリー をブレード法によって、205 μm のギャップにてAl箔上に塗工し、ホットプレート上で100、30分間の条件で乾燥させた。乾燥させた塗工層と、中間体における負極活物質層 とを対向させ、ロールプレス機を用いて、プレス圧力10 kN/cmの条件でプレスした。その後、Al箔を剥離し、負極集電体、負極活物質層 および負極活物質層 を有する負極を得た。

40

【0080】

(正極の作製)

原料として、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (正極活物質)、硫化物系固体電解質、気相成長法炭素繊維、PVdF系バインダー、酪酸ブチルを準備し、これらを超音波分散装置によって攪拌することで正極スラリーを得た。正極スラリーにおける各原料の体積割合は、正極活物質：硫化物系固体電解質：気相成長法炭素繊維：PVdF系バイン

50

ダー = 66.5 : 28.5 : 3.7 : 1.4 とした。得られた正極スラリーをブレード法によって、正極集電箔としての Al 箔上に塗工し、ホットプレート上で 100、30 分間の条件で乾燥させた。これにより、正極集電体および正極活物質層を有する正極を得た。

【0081】

(固体電解質層の作製)

原料として、硫化物系固体電解質、PVdF系バインダー、酪酸ブチルを準備し、これらを超音波分散装置によって攪拌することで固体電解質スラリーを得た。固体電解質スラリーにおける各原料の重量割合は、硫化物系固体電解質 : PVdF系バインダー = 99.4 : 0.4 とした。得られた固体電解質スラリーをブレード法によって、Al 箔上に塗工し、ホットプレート上で 100、30 分間の条件で乾燥させた。これにより、Al 箔上に固体電解質層 (Al 箔から剥離可能な固体電解質層) を得た。

10

【0082】

(全固体電池の作製)

正極における正極活物質層と、固体電解質層とを対向させ、ロールプレス機を用いて、プレス圧力 50 kN/cm、温度 160 の条件でプレスした。その後、固体電解質層から Al 箔を剥離し、1 cm² の大きさに打ち抜くことにより正極積層体を得た。

【0083】

次に、負極における負極活物質層と、固体電解質層とを対向させ、ロールプレス機を用いて、プレス圧力 50 kN/cm、温度 160 の条件でプレスした。その後、固体電解質層から Al 箔を剥離し、負極積層体を得た。さらに、負極積層体における固体電解質層と、別の固体電解質層とを対向させ、平面一軸プレス機を用いて、プレス圧力 100 MPa、温度 25 の条件で仮プレスした。その後、固体電解質層から Al 箔を剥離し、1.08 cm² の大きさに打ち抜くことにより、固体電解質層と、負極積層体とを有する負極構造体を得た。

20

【0084】

正極積層体における固体電解質層と、負極構造体における固体電解質層とを対向させ、平面一軸プレス機を用いて、プレス圧力 200 MPa、温度 120 の条件でプレスした。これにより、全固体電池を得た。

【0085】

[実施例 2]

負極スラリー における各原料の体積割合を、LTO 粒子 : TNO 粒子 : 硫化物固体電解質 : 気相成長法炭素繊維 : PVdF系バインダー = 17.9 : 41.8 : 32.2 : 2.5 : 5.6 とし、負極スラリー における各原料の体積割合を、LTO 粒子 : TNO 粒子 : 硫化物固体電解質 : 気相成長法炭素繊維 : PVdF系バインダー = 41.8 : 17.9 : 32.2 : 2.5 : 5.6 としたこと以外は、実施例 1 と同様にして全固体電池を得た。なお、負極スラリー における LTO 粒子および TNO 粒子の体積割合は、LTO 粒子 : TNO 粒子 = 30 : 70 であり、負極スラリー における LTO 粒子および TNO 粒子の体積割合は、LTO 粒子 : TNO 粒子 = 70 : 30 である。

30

【0086】

[比較例 1]

原料として、Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) 粒子、硫化物固体電解質、気相成長法炭素繊維、PVdF系バインダー、酪酸ブチルを準備し、これらを超音波分散装置によって攪拌することで、負極スラリーを得た。負極スラリーにおける各原料の体積割合は、LTO 粒子 : 硫化物固体電解質 : 気相成長法炭素繊維 : PVdF系バインダー = 59.7 : 32.2 : 2.5 : 5.6 とした。この負極スラリーには、LTO 粒子を用い、TNO 粒子を用いなかった。

40

【0087】

負極スラリーをブレード法によって、400 μm のギャップにて Al 箔上に塗工し、ホットプレート上で 100、30 分間の条件で乾燥させた。乾燥させた塗工層と、負極集電体としての粗化 Ni 箔とを対向させ、ロールプレス機を用いて、プレス圧力 10 kN /

50

cmの条件でプレスした。その後、Al箔を剥離し、負極集電体および負極活物質層を有する負極を得た。得られた負極を用いたこと以外は、実施例1と同様にして全固体電池を得た。

【0088】

[比較例2]

原料として、 $TiNb_2O_7$ (TNO) 粒子、硫化物固体電解質、気相成長法炭素繊維、PVdF系バインダー、酪酸ブチルを準備し、これらを超音波分散装置によって攪拌することで、負極スラリーを得た。負極スラリーにおける各原料の体積割合は、TNO粒子：硫化物固体電解質：気相成長法炭素繊維：PVdF系バインダー = 59.7 : 32.2 : 2.5 : 5.6とした。この負極スラリーには、TNO粒子を用い、LTO粒子を用い
10

【0089】

[参考例1]

原料として、 $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) 粒子、 $TiNb_2O_7$ (TNO) 粒子、硫化物固体電解質、気相成長法炭素繊維、PVdF系バインダー、酪酸ブチルを準備し、これらを超音波分散装置によって攪拌することで、負極スラリーを得た。負極スラリーにおける各原料の体積割合は、LTO粒子：TNO粒子：硫化物固体電解質：気相成長法炭素繊維：PVdF系バインダー = 29.85 : 29.85 : 32.2 : 2.5 : 5.6とした。この負極スラリーにおけるLTO粒子およびTNO粒子の体積割合は、LTO粒子：TNO粒子 = 50 : 50である。得られた負極スラリーを用いたこと以外は、比較例1と同様にして全固体電池を得た。
20

【0090】

[評価]

(抵抗測定)

実施例1、2、比較例1、2および参考例1で得られた全固体電池を、2枚の拘束板の間に挟み、締結具によって拘束圧5MPaで拘束した。その後、1/10Cで2.95Vまで定電流充電を行い、その後、2.95Vで終止電流1/100Cまで定電圧充電を行った。さらに、1/10Cで1.5Vまで定電流放電を行い、その後、1.5Vで終止電流1/100Cまで定電圧放電を行った。1.5Vまでの定電流放電容量および定電圧放電容量を合算し、放電容量を求めた。
30

【0091】

また、拘束した全固体電池に対して、1/10Cで、上記放電容量の50%となるように、初回充電(定電流充電)を行うことで、SOCを調整した。調整後の全固体電池を用いて、8mA/cm²の電流を10秒間流し、その前後の電圧変化を電流値で割ることによって、抵抗値を求めた。その結果を表1および図7に示す。

【0092】

10

20

30

40

50

【表 1】

	負極活物質層		抵抗値 [Ω/cm^2]
	固体電解質層側	負極集電体側	
実施例1	TNO 100vol%	LTO 100vol%	19.2
実施例2	LTO 30vol% TNO 70vol%	LTO 70vol% TNO 30vol%	21.1
比較例1	LTO 100vol%		25.2
比較例2	TNO 100vol%		31.3
参考例1	LTO 50vol%, TNO 50vol%		22.1

10

【0093】

表1および図7に示すように、実施例1、2は、比較例1、2および参考例1より抵抗が低くなることが確認された。ここで、比較例2（TNO粒子のみ）は、比較例1（LTO粒子のみ）より抵抗が高かった。そのため、参考例1（LTO粒子およびTNO粒子）の抵抗は、比較例1（LTO粒子のみ）の抵抗より高くなることが予想されたが、意外にも、参考例1は、比較例1より抵抗が低くなることが確認された。その参考例1と比べて、実施例1、2は、さらに抵抗が低くなるという顕著な効果が得られた。このように、LTO粒子とともにTNO粒子を用い、固体電解質層側のLTO粒子の割合を相対的に少なくし、負極集電体側のLTO粒子の割合を相対的に多くすることで、抵抗の大幅な低減を図ることができた。

20

【0094】

（急速充放電試験）

実施例1および比較例1、2で得られた全固体電池を、2枚の拘束板の間に挟み、締結具によって拘束圧5MPaで拘束した。その後、1/10Cで2.95Vまで定電流充電を行い、その後、2.95Vで終止電流1/100Cまで定電圧充電を行った。さらに、1/10Cで1.5Vまで定電流放電を行い、その後、1.5Vで終止電流1/100Cまで定電圧放電を行った。

30

【0095】

次に、急速充放電試験として、5Cで2.95Vまで定電流充電を行い、その後、その後、2.95Vで終止電流1/100Cまで定電圧充電を行った。さらに、5Cで1.5Vまで定電流放電を行い、その後、1.5Vで終止電流1/100Cまで定電圧放電を行った。定電流充電容量を急速充電容量として求め、定電流放電容量を急速放電容量として求めた。その結果を表2および図8に示す。

【0096】

【表 2】

40

	急速充電容量 [mAh/g]	急速放電容量 [mAh/g]
実施例1	129	122
比較例1	106	115
比較例2	94	100

【0097】

50

表 2 および図 8 に示すように、実施例 1 は、比較例 1、2 より急速充電容量および急速放電容量が多くなることが確認された。このように、LTO 粒子とともに TNO 粒子を用い、固体電解質層側の LTO 粒子の割合を相対的に少なくし、負極集電体側の LTO 粒子の割合を相対的に多くすることで、レート特性の向上を図ることができた。

【符号の説明】

【 0 0 9 8 】

- 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
- 1 0 ...全固体電池

10

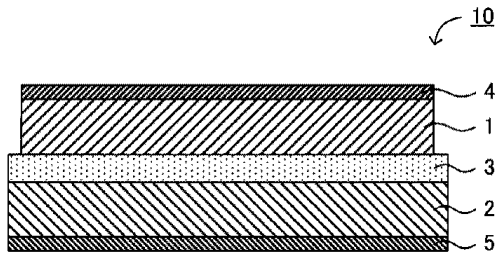
20

30

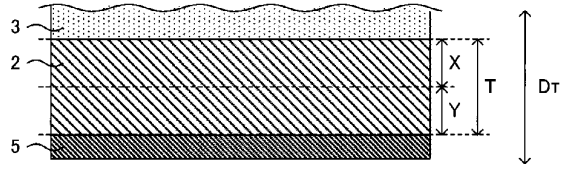
40

50

【図面】
【図 1】

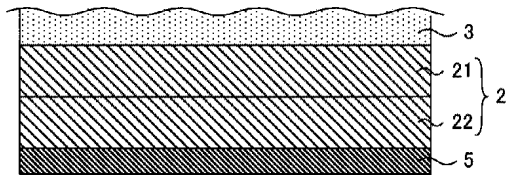


【図 2】

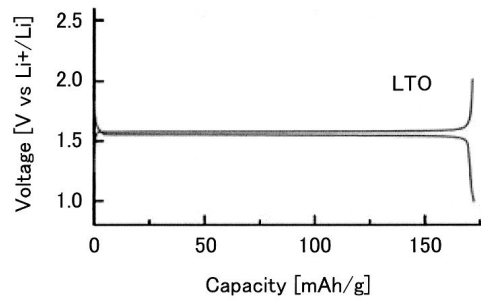


10

【図 3】



【図 4】



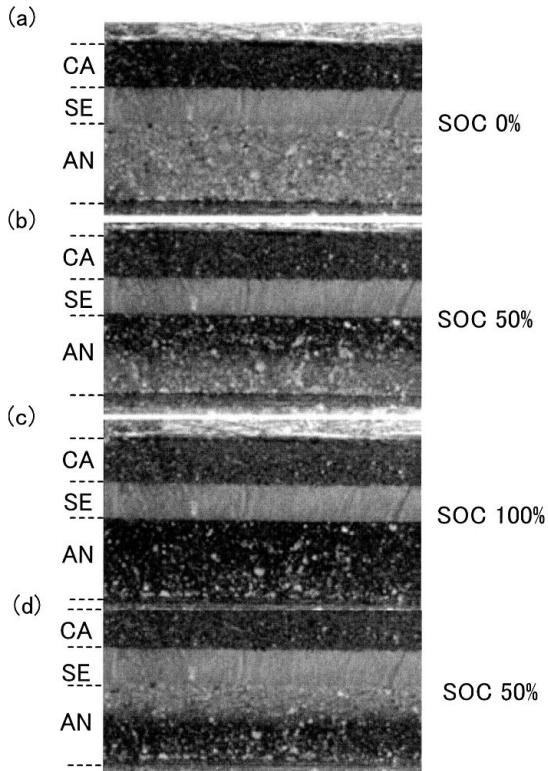
20

30

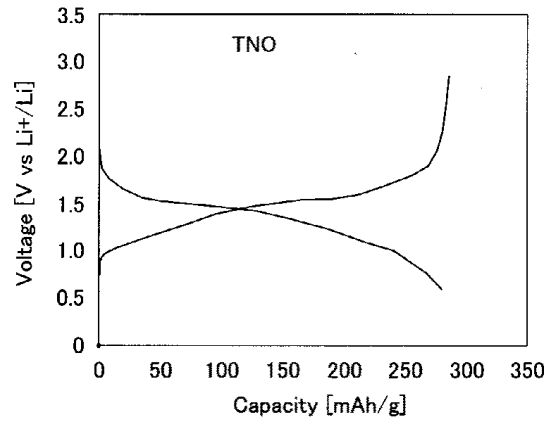
40

50

【 図 5 】

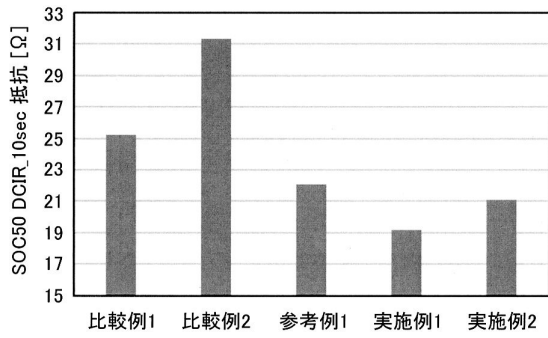


【 図 6 】

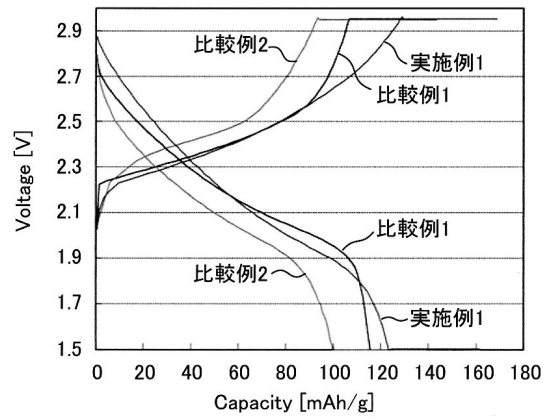


10

【 図 7 】



【 図 8 】



30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 1 G	23/00	(2006.01)	C 0 1 G	23/00	B
C 0 1 G	33/00	(2006.01)	C 0 1 G	33/00	A

(56)参考文献

特開 2 0 1 7 - 1 6 8 3 1 8 (J P , A)
特開 2 0 2 0 - 1 7 4 0 0 4 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 2 3 0 8 1 0 (J P , A)
特開 2 0 2 0 - 1 2 6 7 7 1 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 7 7 9 7 4 (J P , A)
特開 2 0 2 0 - 1 6 1 4 6 7 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 0 5 9 3 9 2 (J P , A)
特開 2 0 1 4 - 2 0 9 4 6 3 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2
H 0 1 M 4 / 4 8 5
H 0 1 M 4 / 3 6
H 0 1 M 4 / 1 3 1
C 0 1 G 2 3 / 0 0
C 0 1 G 3 3 / 0 0