

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7202977号
(P7202977)

(45)発行日 令和5年1月12日(2023.1.12)

(24)登録日 令和4年12月28日(2022.12.28)

(51)国際特許分類	F I
H 0 1 M 10/44 (2006.01)	H 0 1 M 10/44 A
H 0 1 M 4/38 (2006.01)	H 0 1 M 4/38 Z
H 0 1 M 10/48 (2006.01)	H 0 1 M 10/48 P

請求項の数 6 (全21頁)

(21)出願番号	特願2019-108352(P2019-108352)	(73)特許権者	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22)出願日	令和1年6月11日(2019.6.11)	(73)特許権者	507308902 ルノー エス.ア.エス. RENAULT S.A.S. フランス国 92100 プーローニュー- ピヤンクール, アヴェニュー デュ ジ ェネラル ルクレール, 122-122 ビス 122-122 bis, avenue du General Leclerc, 92100 Boulogne-Bil lancourt, France
(65)公開番号	特開2020-202083(P2020-202083 A)	(74)代理人	110000671
(43)公開日	令和2年12月17日(2020.12.17)		
審査請求日	令和4年2月4日(2022.2.4)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池の制御方法および制御装置、並びにリチウム二次電池システム

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

硫黄単体またはリチウムを含有する硫黄の還元生成物を正極活物質として含有する正極活物質層を含む正極と、

負極活物質を含有する負極活物質層を含む負極と、

前記正極活物質層および前記負極活物質層との間に介在する電解質層と、

を有する発電要素を備えたリチウム二次電池の制御方法であって、

前記リチウム二次電池の充電処理および/または放電処理を行う際に、

前記正極の平衡電位 ($v_{s, Li+ / Li}$) を検出することと、

検出された前記平衡電位の値が $0.7 \sim 1.9 [V]$ の電位範囲内の値であるか否かを判定することと、

10

前記平衡電位が前記電位範囲内の値ではないと判定されたときに、前記充電処理および/または放電処理を停止することと、

を含む、リチウム二次電池の制御方法。

【請求項2】

前記リチウム二次電池の充電状態 (SOC) の値に基づいて前記判定を行うことを含む、請求項1に記載のリチウム二次電池の制御方法。

【請求項3】

前記正極と前記負極との電位差として定義される電池電圧の値に基づいて前記判定を行うことを含む、請求項1に記載のリチウム二次電池の制御方法。

20

【請求項 4】

前記リチウム二次電池が全固体リチウム二次電池である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のリチウム二次電池の制御方法。

【請求項 5】

硫黄単体またはリチウムを含有する硫黄の還元生成物を正極活物質として含有する正極活物質層を含む正極と、

負極活物質を含有する負極活物質層を含む負極と、

前記正極活物質層および前記負極活物質層との間に介在する電解質層と、
を有する発電要素を備えたリチウム二次電池を制御するリチウム二次電池の制御装置であって、

10

前記正極の平衡電位 ($v_{s, Li^+ / Li}$) を検出する正極平衡電位検出部と、

前記リチウム二次電池の充電処理および/または放電処理を行う際に、前記正極平衡電位検出部によって検出された前記平衡電位の値が $0.7 \sim 1.9$ [V] の電位範囲内の値であるか否かを判定し、前記平衡電位が前記電位範囲内の値ではないと判定されたときに、前記充電処理および/または放電処理を停止する制御を行う制御部と、
を含む、リチウム二次電池の制御装置。

【請求項 6】

硫黄単体またはリチウムを含有する硫黄の還元生成物を正極活物質として含有する正極活物質層を含む正極と、

負極活物質を含有する負極活物質層を含む負極と、

前記正極活物質層および前記負極活物質層との間に介在する電解質層と、
を有する発電要素を備えたリチウム二次電池と、

20

前記正極の平衡電位 ($v_{s, Li^+ / Li}$) を検出する正極平衡電位検出部と、

前記リチウム二次電池の充電処理および/または放電処理を行う際に、前記正極平衡電位検出部によって検出された前記平衡電位の値が $0.7 \sim 1.9$ [V] の電位範囲内の値であるか否かを判定し、前記平衡電位が前記電位範囲内の値ではないと判定されたときに、前記充電処理および/または放電処理を停止する制御を行う制御部と、
を含む、リチウム二次電池システム。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

30

【0001】

本発明は、リチウム二次電池の制御方法および制御装置、並びにリチウム二次電池システムに関する。

【背景技術】**【0002】**

近年、地球温暖化に対処するため、二酸化炭素量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車 (EV) やハイブリッド電気自動車 (HEV) の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池などの非水電解質二次電池の開発が盛んに行われている。

【0003】

40

モータ駆動用二次電池としては、携帯電話やノートパソコン等に使用される民生用リチウム二次電池と比較して極めて高い出力特性、および高いエネルギーを有することが求められている。したがって、現実的な全ての電池の中で最も高い理論エネルギーを有するリチウム二次電池が注目を集めており、現在急速に開発が進められている。

【0004】

ここで、現在一般に普及しているリチウム二次電池は、電解質に可燃性の有機電解液を用いている。このような液系リチウム二次電池では、液漏れ、短絡、過充電などに対する安全対策が他の電池よりも厳しく求められる。

【0005】

そこで近年、電解質に酸化物系や硫化物系の固体電解質を用いた全固体リチウム二次電

50

池に関する研究開発が盛んに行われている。固体電解質は、固体中でイオン伝導が可能なイオン伝導体を主体として構成される材料である。このため、全固体リチウム二次電池においては、従来の液系リチウム二次電池のように可燃性の有機電解液に起因する各種問題が原理的に発生しない。また一般に、高電位・大容量の正極材料、大容量の負極材料を用いると電池の出力密度およびエネルギー密度の大幅な向上が図れる。例えば、硫黄単体 (S_8) は、 1670 mAh/g 程度と極めて大きい理論容量を有し、低コストで資源が豊富であるという利点を備えている。

【0006】

このような硫黄単体 (S_8) の性質を利用して、例えば特許文献1では、硫黄単体 (S_8) またはその還元生成物を正極活物質として用いたリチウム二次電池が提案されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2012-109223号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ここで、特許文献1には、リチウム二次電池の正極活物質として硫黄単体 (S_8) を用いてコインセルを作製し、これについて $1/12 \text{ C}$ の電流密度で充放電試験を行ったことが具体的に開示されている。そして、この充放電試験の際の充放電電圧は、 $1.5 \sim 3.3 \text{ V}$ の範囲としたことも開示されている。なお、当該コインセルの対極 (負極) としてはリチウム金属板が用いられていることから、上記充放電電圧の範囲は正極の平衡電位 ($v_{s, Li^+ / Li}$) の範囲に等しい。

20

【0009】

本発明者らの検討によれば、上述した特許文献1に開示されたリチウム二次電池を用いて充放電を実施すると、高い充放電レートでの充放電の際に十分な容量が取り出せない (すなわち、いわゆるレート特性が十分ではない) という問題があることが判明した。

【0010】

そこで本発明は、硫黄単体またはその還元生成物を正極活物質として用いたリチウム二次電池において、充放電レート特性を向上させる手段を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、このようなりチウム二次電池の充放電を、正極の平衡電位 ($v_{s, Li^+ / Li}$) の値が所定の電位範囲内の値となるように制御しながら実施することにより、上記課題が解決されうることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】

本発明の一形態に係るリチウム二次電池の制御方法は、硫黄単体またはリチウムを含有する硫黄の還元生成物を正極活物質として含有する正極活物質層を含む正極と、負極活物質を含有する負極活物質層を含む負極と、前記正極活物質層および前記負極活物質層との間に介在する電解質層とを有する発電要素を備えたリチウム二次電池の制御方法である。そして、当該制御方法は、前記リチウム二次電池の充電処理および/または放電処理を行う際に、前記正極の平衡電位 ($v_{s, Li^+ / Li}$) を検出することと、検出された前記平衡電位の値が $0.7 \sim 1.9 \text{ [V]}$ の電位範囲内の値であるか否かを判定することと、前記平衡電位が前記電位範囲内の値ではないと判定されたときに、前記充電処理および/または放電処理を停止することとを含む点に特徴がある。

40

【0013】

本発明の他の形態に係るリチウム二次電池の制御装置は、硫黄単体またはリチウムを含有する硫黄の還元生成物を正極活物質として含有する正極活物質層を含む正極と、負極活物質を含有する負極活物質層を含む負極と、前記正極活物質層および前記負極活物質層と

50

の間に介在する電解質層とを有する発電要素を備えたリチウム二次電池を制御するものである。そして、当該制御装置は、前記正極の平衡電位 ($v_{s \cdot Li+ / Li}$) を検出する正極平衡電位検出部と、前記リチウム二次電池の充電処理および/または放電処理を行う際に、前記正極平衡電位検出部によって検出された前記平衡電位の値が $0.7 \sim 1.9$ [V] の電位範囲内の値であるか否かを判定し、前記平衡電位が前記電位範囲内の値ではないと判定されたときに、前記充電処理および/または放電処理を停止する制御を行う制御部とを含む点に特徴がある。

【0014】

本発明のさらに他の形態に係るリチウム二次電池システムは、上述したリチウム二次電池と、上述したリチウム二次電池の制御装置とを含むものである。

10

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、硫黄単体またはその還元生成物を正極活物質として用いたリチウム二次電池において、充放電レート特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の一実施形態に係る全固体リチウム二次電池システムの構成を説明するためのブロック図である。

【図2】硫黄単体またはリチウムを含有する硫黄の還元生成物を正極活物質として含有するリチウム二次電池の充放電時における正極の平衡電位 ($v_{s \cdot Li+ / Li}$) の変化 (対正極容量) を示すグラフである。

20

【図3】二次電池システムにおける充電処理の手順を示すフローチャートである。

【図4】本発明の一実施形態に係る双極型 (バイポーラ型) の全固体リチウム二次電池 (双極型二次電池) を模式的に表した断面図である。

【図5】双極型二次電池の代表的な実施形態である扁平なリチウム二次電池の外観を表した斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、図面を参照しながら、上述した本発明の実施形態を説明するが、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に基づいて定められるべきであり、以下の形態のみに制限されない。なお、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。以下では、二次電池の一形態である、双極型 (バイポーラ型) の全固体リチウム二次電池を例に挙げて本発明を説明する。上述したように、全固体リチウム二次電池を構成する固体電解質は、固体中でイオン伝導が可能なイオン伝導体を主体として構成される材料である。このため、全固体リチウム二次電池においては、従来の液系リチウム二次電池のように可燃性の有機電解液に起因する各種問題が原理的に発生しないという利点がある。また一般に、高電位・大容量の正極材料、大容量の負極材料を用いると電池の出力密度およびエネルギー密度の大幅な向上が図れるという利点もある。

30

【0018】

[二次電池システム]

図1は、本発明の一実施形態に係る全固体リチウム二次電池システムの構成を説明するためのブロック図である。

40

【0019】

この全固体リチウム二次電池システム (以下、「二次電池システム1」とも称する) は、全固体リチウム二次電池 (以下、「二次電池2」とも称する) を備える。そして、二次電池2のセル電圧 (端子間電圧) を測定する電圧センサー3、二次電池2へ充電電力を供給する電圧電流調整部4、二次電池2の充放電電流を測定する電流センサー5、二次電池2の充放電を制御する制御部6を備える。また、電圧電流調整部4は外部電源7に接続されていて充電時には電力の供給を受ける一方、放電時には電圧電流調整部4を介して外部電源9側へ放電する (詳細は後述する)。

50

【 0 0 2 0 】

以下、各部の詳細を説明する。

【 0 0 2 1 】

二次電池 2 は、硫黄単体またはリチウムを含有する硫黄の還元生成物を正極活物質として含有する正極活物質層を含む正極（以下、単に「硫黄含有正極」とも称する）と、負極活物質を含有する負極活物質層を含む負極と、前記正極活物質層および前記負極活物質層との間に介在する固体電解質層と、を有する発電要素を備える。なお、全固体リチウム二次電池の詳細については後述するが、硫黄単体またはリチウムを含有する硫黄の還元生成物を正極活物質として含有するリチウム二次電池の充放電時における正極の平衡電位（ $v_{s.Li+ / Li}$ ）の変化を図 2 に示す。図 2 に示すように、硫黄含有正極の平衡電位（ $v_{s.Li+ / Li}$ ）の理論上の下限値は $0.7 [V]$ である。一方、硫黄含有正極の平衡電位（ $v_{s.Li+ / Li}$ ）の理論上の上限値は $3.0 [V]$ であるが、本形態に係る二次電池システム 2 においては、正極の平衡電位（ $v_{s.Li+ / Li}$ ）が $1.9 [V]$ を超えないように二次電池 2 の充放電が実施される。

10

【 0 0 2 2 】

電圧センサー 3 は、例えば電圧計でよく、二次電池 2 の正極と負極との間のセル電圧（端子間電圧）を測定する。電圧センサー 3 の取り付け位置は特に制限されず、二次電池 2 に接続される回路内において正極と負極との間のセル電圧を測定することができる位置であればよい。

【 0 0 2 3 】

電圧電流調整部 4 は、二次電池 2 の充電時には、制御部 7 からの指令に基づいて外部電源 8 からの電力の電圧および電流を調整し、前記電力を二次電池 2 へ供給する。また、二次電池 2 の放電時には、電圧電流調整部 4 は、二次電池 2 から放電された電気を外部負荷（図示せず）へ放出する。

20

【 0 0 2 4 】

ここで、外部電源 8 は、電気自動車等の充電に使用される、いわゆる電源グリッドなどと称される電気自動車用の電源であり、直流が出力されている。このような電気自動車用の電源は、商用電力（交流）を二次電池 2 の充電のために必要な電圧および電流の直流に変換して提供している。また、外部電源 8 には電力回生機能が備えられており、二次電池 2 からの放電があった場合は、直流を交流に変換して商用電源へ回生することができる。なお、このような外部電源 8 を構成する装置としては、電力回生機能の付いた周知の電源を使用すればよいため、ここでは詳細な説明は省略する（電力回生機能の付いた電源としては、例えば、特開平 7 - 2 2 2 3 6 9 号公報、特開平 1 0 - 0 8 0 0 6 7 号公報などがある）。

30

【 0 0 2 5 】

外部電源 8 が商用電源などの外部電源装置に接続されていない場合、例えば外部に設置された他の二次電池などを電源として二次電池 2 を充電するときには、二次電池 2 から放電した電力を他の二次電池へ蓄電させることが好ましい。これによりエネルギーの無駄を少なくすることができる。

【 0 0 2 6 】

電流センサー 5 は、例えば電流計である。電流センサー 5 は、二次電池 2 の充電時には電圧電流調整部 4 から二次電池 2 へ供給される電力の電流値を測定し、放電時には二次電池 2 から電圧電流調整部 4 へ供給される電力の電流値を測定する。電流センサー 5 の取り付け位置は特に制限されず、電圧電流調整部 4 から二次電池 2 に電力を供給する回路内に配置されて、充放電時の電流値を測定することができる位置であればよい。

40

【 0 0 2 7 】

制御部 6 は、例えば、CPU 6 1 や記憶部 6 2 などを含んでいる、いわゆるコンピューターである。制御部 6 は、後述する手順に従って、二次電池 2 に充放電処理を行う際に当該充放電処理の条件を制御する。このような制御部 6 としては、電気自動車においては、例えば ECU (Electronic Control Unit) などを用いるようにし

50

てもよい。

【0028】

ここで、記憶部62は、CPU61がワーキングエリアとして使用するRAMのほかに、不揮発性メモリーを搭載している。不揮発性メモリーには、本実施形態における二次電池2の充放電処理の条件の制御を行うためのプログラムを記憶している。

【0029】

また、記憶部62は、二次電池2の充電状態(SOC; State of Charge)と、二次電池2を構成する正極の平衡電位($v_{s.Li+ / Li}$)との関係を示すマップ(以下、「第1マップ」とも称する)を記憶している。あるいは、記憶部62は、二次電池2の充電状態(SOC; State of Charge)と、二次電池2の電池電圧との関係を示すマップ(以下、「第2マップ」とも称する)を記憶していてもよい。

10

【0030】

[充電処理]

このように構成された二次電池システム1における充電処理の手順を説明する。

【0031】

この充電処理は、二次電池システム1が外部電源7に接続されて、二次電池2に対して充電電力が供給可能な状態において行われる。また、本実施形態における充電処理の制御は、二次電池2の電圧が所定電圧となるまで行う定電流(CC)充電方式である。ただし、充電処理の形態はこれに制限されず、定電流(CC)充電方式で充電を行い、二次電池2の電圧が所定電圧となった後には定電圧(CV)充電方式で行う、定電流・定電圧(CC-CV)充電方式を用いてもよい。

20

【0032】

本実施形態における充電処理は、二次電池2を構成する正極の平衡電位($v_{s.Li+ / Li}$)を検出し、検出された前記平衡電位の値が0.7~1.9[V]の電位範囲内の値であるか否かを判定しつつ行われる。そして、前記平衡電位が前記電位範囲内の値ではないと判定されたときには、当該充電処理は停止される。なお、特に断りのない限り、この充電処理の制御は制御部7によって行われる。以下、図2を参照してこの充電処理の手順を説明する。図3は、二次電池システム1における充電処理の手順を示すフローチャートである。

【0033】

まず、制御部6は、二次電池2の充電処理を行う制御を開始する(ステップS101)。具体的には、外部電源7から電圧電流調整部4へ電力を導入して、充電処理を開始する(本実施形態では、定電流(CC)充電を開始する)。

30

【0034】

続いて、制御部6は、電流センサー5から充電電流Iを取得し、電圧センサー3から電池電圧Vを取得する(ステップS102)。そして、本実施形態において、制御部6は、電流センサー5から取得した充電電流Iの積算値に基づいて、二次電池2の充電状態(SOC)の値を算出する(ステップS103)。その後、制御部6は、記憶部62に記憶された「二次電池2の充電状態(SOC)と、二次電池2を構成する正極の平衡電位($v_{s.Li+ / Li}$)との関係を示すマップ」(第1マップ)を参照して、ステップS103で算出した二次電池2のSOCの値から、正極の平衡電位($v_{s.Li+ / Li}$)を算出する(ステップS104)。

40

【0035】

続いて、制御部6は、上記で算出した正極の平衡電位($v_{s.Li+ / Li}$)の値が0.7~1.9[V]の電位範囲内の値であるか否かを判定する(ステップS105)。なお、上述したように、硫黄含有正極の平衡電位($v_{s.Li+ / Li}$)の理論上の下限値は0.7[V]であることから、上記判定は、正極の平衡電位($v_{s.Li+ / Li}$)の値が1.9[V]以下の値であるか否かの判定と実質的に同義である。ここで、正極の平衡電位($v_{s.Li+ / Li}$)の値が0.7~1.9[V]の電位範囲内の値であると判定されれば(S105: YES)、制御部6は、ステップS102からの制御を繰り返

50

す。一方、正極の平衡電位 ($v_s \cdot Li^+ / Li$) の値が $0.7 \sim 1.9$ [V] の電位範囲内の値ではないと判定されれば (S105: NO)、制御部 6 は、二次電池 2 の充電処理を終了する (ステップ S106)。

【0036】

上述したような制御を実施することにより、硫黄単体またはその還元生成物を正極活物質として用いたリチウム二次電池の充放電レート特性を向上させることが可能となる。以下、そのメカニズムについて説明する。

【0037】

本発明者らは、硫黄含有正極を含むリチウム二次電池における充放電反応における律速段階を特定すべく、密度汎関数理論 (DFT) に基づく電子状態計算法である密度汎関数法を用いて、上記充放電反応を構成する素反応について解析を行った。ここで、密度汎関数理論 (DFT) (密度汎関数法) は、実験データや経験パラメータを用いることなくシュレーディンガー方程式 (ディラック方程式) から物性や化学反応を予測する第一原理計算の 1 種であり、計算対象となる分子構造について、生成エネルギー E_g や、分子軌道 (その分子を構成する電子が存在できる軌道) のエネルギー準位を算出する手法である。

【0038】

ここで、硫黄含有正極に含まれる硫黄単体 (S_8) はリチウムを含まないため、これを正極活物質として見ると、当該正極活物質を含むリチウム二次電池は最も充電が進行した状態にあるといえることができる。一方、このリチウム二次電池の放電が進行すると、正極活物質である硫黄単体 (S_8) は徐々にリチウムと結合することにより種々の還元生成物を經由し、最終的には Li_2S となる。つまり、 Li_2S のみを正極活物質として含むリチウム二次電池は最も放電が進行した状態にあるといえることができる。

【0039】

ここで、硫黄単体 (S_8) と Li_2S との間で硫黄原子およびリチウム原子の含有モル比が異なる還元生成物 (中間体) としては、 $(S_8) \quad Li_2S_8 \quad Li_2S_7 \quad Li_2S_6 \quad Li_2S_5 \quad Li_2S_4 \quad Li_2S_3 \quad Li_2S_2 \quad (Li_2S)$ が想定される。そこで本発明者らは、硫黄単体 (S_8) および Li_2S 並びにこれらの想定される還元生成物 (中間体) のそれぞれについて、DFT に基づいて構造最適化 (分子を構成する原子の位置を変化させ、生成エネルギーが最低となる構造を求める計算) を行い、安定な原子配置での生成エネルギーを算出した。そして、反応物と生成物との組み合わせとして想定されるすべての場合について、生成物の生成エネルギー ($E_{products}$) から反応物の生成エネルギー ($E_{reactants}$) を引いた値を各反応におけるギブス自由エネルギー (G) とみなした。なお、詳細な計算条件は以下の通りである：

シミュレーションプログラム：Vienna ab-initio simulation package (VASP)

相関汎関数：B3LYP

カットオフエネルギー：400 [eV]

擬ポテンシャル：PAW GGA

電子緩和アルゴリズム：preconditioned residuum-minimization

イオン緩和アルゴリズム：RMM-DIIS。

【0040】

ここで、充電反応においては各反応における G は正の値であり、反応物よりも生成物の方がエネルギー的に不安定である。このため、充電反応においては、反応物を固定した場合に想定される反応のうち、 G が最小である反応が実際に進行していると判断した。最も放電が進行した状態である Li_2S を正極活物質として含むリチウム二次電池の充電反応が進行する場合を想定して、実際に計算を行った結果を下記の表 1 に示す (小数第三位で四捨五入した値を示している)。

【0041】

10

20

30

40

50

【表 1】

充電反応				$\Delta G(\text{反応})$
反応物	生成エネルギー(eV)	生成物	生成エネルギー(eV)	(eV)
2 Li ₂ S	14.41	Li ₂ S ₂ + 2Li	15.44	1.02
Li ₂ S ₂ + Li ₂ S	21.59	Li ₂ S ₃ + 2Li	22.85	1.26
Li ₂ S ₃ + Li ₂ S	29.00	Li ₂ S ₄ + 2Li	30.43	1.43
Li ₂ S ₄ + Li ₂ S	36.59	Li ₂ S ₅ + 2Li	38.20	1.61
Li ₂ S ₅ + Li ₂ S	44.36	Li ₂ S ₆ + 2Li	45.89	1.53
Li ₂ S ₆ + Li ₂ S	52.04	Li ₂ S ₇ + 2Li	53.73	1.68
Li ₂ S ₇ + Li ₂ S	59.88	Li ₂ S ₈ + 2Li	61.69	1.80
Li ₂ S ₂ + Li ₂ S	21.59	Li ₂ S ₃ + 2Li	22.85	1.26
2 Li ₂ S ₂	28.77	Li ₂ S ₄ + 2Li	30.43	1.66
Li ₂ S ₃ + Li ₂ S ₂	36.18	Li ₂ S ₅ + 2Li	38.20	2.02
Li ₂ S ₄ + Li ₂ S ₂	43.76	Li ₂ S ₆ + 2Li	45.89	2.13
Li ₂ S ₅ + Li ₂ S ₂	51.53	Li ₂ S ₇ + 2Li	53.73	2.19
Li ₂ S ₆ + Li ₂ S ₂	59.22	Li ₂ S ₈ + 2Li	61.69	2.46
Li ₂ S ₃ + Li ₂ S	29.00	Li ₂ S ₄ + 2Li	30.43	1.43
Li ₂ S ₃ + Li ₂ S ₂	36.18	Li ₂ S ₅ + 2Li	38.20	2.02
Li ₂ S ₄ + Li ₂ S ₃	51.18	Li ₂ S ₇ + 2Li	53.73	2.55
Li ₂ S ₃ + Li ₂ S ₅	58.95	Li ₂ S ₈ + 2Li	61.69	2.74
Li ₂ S ₄ + Li ₂ S	36.59	Li ₂ S ₅ + 2Li	38.20	1.61
Li ₂ S ₄ + Li ₂ S ₂	43.76	Li ₂ S ₆ + 2Li	45.89	2.13
Li ₂ S ₄ + Li ₂ S ₃	51.18	Li ₂ S ₇ + 2Li	53.73	2.55
2 Li ₂ S ₄	58.76	Li ₂ S ₈ + 2Li	61.69	2.93
Li ₂ S ₅ + Li ₂ S	44.36	Li ₂ S ₆ + 2Li	45.89	1.53
Li ₂ S ₅ + Li ₂ S ₂	51.53	Li ₂ S ₇ + 2Li	53.73	2.19
Li ₂ S ₆ + Li ₂ S	52.04	Li ₂ S ₇ + 2Li	53.73	1.68
Li ₂ S ₆ + Li ₂ S ₂	59.22	Li ₂ S ₈ + 2Li	61.69	2.46
Li ₂ S ₇ + Li ₂ S	59.88	Li ₂ S ₈ + 2Li	61.69	1.80
Li ₂ S ₈	60.63	S ₈ + 2Li	63.76	3.12

【0042】

表 1 に示すように、Li₂S については、例えば、リチウムを放出して Li₂S₂ を生成する反応 (2 Li₂S → Li₂S₂ + 2 Li) が想定される。この際の反応物の生成エネルギー (E_{reactants}) および反応物の生成エネルギー (E_{products}) はそれぞれ 14.41 [eV] および 15.44 [eV] であり、これらの差として算出されるギブス自由エネルギー (G = E_{products} - E_{reactants}) は 1.02 [eV] と算出される。

【0043】

また、Li₂S について想定される反応としては、上記のもののほか、Li₂S₂、Li₂S₃、Li₂S₄、Li₂S₅、Li₂S₆、Li₂S₇ と反応して Li₂S₃、Li₂S₄、Li₂S₅、Li₂S₆、Li₂S₇、Li₂S₈ をそれぞれ生成する反応もある。これらの各反応の G は上記表 1 に示す通りであるが、いずれも Li₂S₂ を生成する反応における G よりも大きい。したがって、Li₂S について実際には、G が最小となる Li₂S₂ の生成反応が進行するものと結論付けた。また、このような解析をその後も同様に進め、各反応物について想定される反応のうち、G が最小の値 (表 1 に太字で示した) となる反応が実際に進行するものと結論付けた。その結果、充電反応において、Li₂S は Li₂S₂ を生成した後に Li₂S₃、Li₂S₄、Li₂S₅、Li₂S₆、Li₂S₇、Li₂S₈ および S₈ を順次生成するものと考えられた。ここで、Li₂S から S₈ に至る 8 つの反応のうち G が最大のものは、最終段階における Li₂S から S₈ の生成反応 (Li₂S₈ → S₈ + 2 Li) である。このことから、この S₈ の生成反応が充電反応において反応速度が最も遅い反応 (律速反応) であると考えられた (図 2 を参照)。

【0044】

一方、放電反応については、最も充電が進行した状態である S₈ を正極活物質として含

むりチウム二次電池の放電反応が進行する場合を想定して、実際に計算を行った結果を下記の表 2 に示す。なお、放電反応においては各反応における G は負の値であり、反応物よりも生成物の方がエネルギー的に安定である。このため、放電反応においては、反応物を固定した場合に想定される反応のうち、 G の絶対値が最大である反応が実際に進行していると判断した。

【 0 0 4 5 】

【表 2】

放電反応				$\Delta G(\text{反応})$	E°
反応物	生成エネルギー(eV)	生成物	生成エネルギー(eV)	(eV)	(eV)
$S_8 + 2Li$	63.76	Li_2S_8	60.63	-3.12	1.56
$Li_2S_8 + 2Li$	61.69	$Li_2S_7 + Li_2S$	59.88	-1.80	0.90
$Li_2S_8 + 2Li$	61.69	$Li_2S_6 + Li_2S_2$	59.22	-2.46	1.23
$Li_2S_8 + 2Li$	61.69	2 Li_2S_4	58.76	-2.93	1.46
$Li_2S_8 + 2Li$	61.69	$Li_2S_3 + Li_2S_5$	58.95	-2.74	1.37
$Li_2S_7 + 2Li$	53.73	$Li_2S_6 + Li_2S$	52.04	-1.68	0.84
$Li_2S_7 + 2Li$	53.73	$Li_2S_5 + Li_2S_2$	51.53	-2.19	1.10
$Li_2S_7 + 2Li$	53.73	$Li_2S_4 + Li_2S_3$	51.18	-2.55	1.28
$Li_2S_6 + 2Li$	45.89	$Li_2S_5 + Li_2S$	44.36	-1.53	0.77
$Li_2S_6 + 2Li$	45.89	$Li_2S_4 + Li_2S_2$	43.76	-2.13	1.06
$Li_2S_6 + 2Li$	45.89	2 Li_2S_3	43.60	-2.29	1.15
$Li_2S_5 + 2Li$	38.20	$Li_2S_3 + Li_2S_2$	36.18	-2.02	1.01
$Li_2S_5 + 2Li$	38.20	$Li_2S_4 + Li_2S$	36.59	-1.61	0.81
$Li_2S_4 + 2Li$	30.43	2 Li_2S_2	28.77	-1.66	0.83
$Li_2S_4 + 2Li$	30.43	$Li_2S_3 + Li_2S$	29.00	-1.43	0.71
$Li_2S_3 + 2Li$	22.85	$Li_2S_2 + Li_2S$	21.59	-1.26	0.63
$Li_2S_2 + 2Li$	15.44	2 Li_2S	14.41	-1.02	0.51

【 0 0 4 6 】

表 2 に示すように、 S_8 については Li_2S_8 を生成する反応 ($S_8 + 2Li \rightarrow Li_2S_8$) のみが想定される。その後、 G の絶対値が最大 (表 2 に太字で示した) となるように、 Li_2S_8 は Li_2S_4 を生成し ($Li_2S_8 + 2Li \rightarrow 2Li_2S_4$)、 Li_2S_4 は Li_2S_2 を生成し ($Li_2S_4 + 2Li \rightarrow 2Li_2S_2$)、 Li_2S_2 は Li_2S を生成する ($Li_2S_2 + 2Li \rightarrow 2Li_2S$) と考えられた。ここで、上述したように、放電反応においては反応物よりも生成物の方がエネルギー的に安定である。ただし、実際に反応が進行するには各反応の反応物における励起エネルギーを超える必要がある。したがって、上述した S_8 から Li_2S に至る 4 つの反応のそれぞれについて、反応物 (S_8 、 Li_2S_8 、 Li_2S_4 、 Li_2S_2) の励起エネルギーを算出した。具体的には、各反応物の LUMO (最低非占有分子軌道; 電子が入っていない分子軌道のうちエネルギー準位が最低の軌道) のエネルギー準位 (E_{LUMO}) とフェルミ準位 (電子の存在確率が 50% であるエネルギー準位; E_{fermi}) との差が励起エネルギーに相当するとみなして、励起エネルギー E° を $E^\circ = E_{LUMO} - E_{fermi}$ の式に従って算出した。その結果、上記 4 つの反応のそれぞれの励起エネルギー E° は上記表 2 に示す値として算出された。ここで、 S_8 から Li_2S に至る 4 つの反応のうち励起エネルギー E° が最大のものは、最初の段階における S_8 からの Li_2S_8 の生成反応 ($S_8 + 2Li \rightarrow Li_2S_8$) である。このことから、 S_8 からの Li_2S_8 の生成反応が放電反応において反応速度が最も遅い反応 (律速反応) であると考えられた (図 2 を参照)。

【 0 0 4 7 】

以上述べたような DFT に基づく計算から、硫黄含有正極を含むリチウム二次電池の充電反応における律速反応は、 Li_2S からの S_8 の生成反応 ($Li_2S_8 \rightarrow S_8 + 2Li$) であると特定された。同様に、硫黄含有正極を含むリチウム二次電池の放電反応における律速反応は S_8 からの Li_2S_8 の生成反応 ($S_8 + 2Li \rightarrow Li_2S_8$) であると特定された。これらの知見に基づき、本発明者らは、上記の 2 つの律速反応を利用しないようにリチウム二次電池の充放電を制御すれば、反応速度の遅い反応を利用しなくすむことから、充放電レート特性の向上は図れるものと考えたのである。ここで、図 2 を参照して、

上記の2つの律速反応を利用することによってのみ到達可能な正極の平衡電位は1.9 [V]よりも大きい領域に相当する。したがって、上記の2つの律速反応を利用しないということは、リチウム二次電池の充放電の際に、正極の平衡電位を1.9 [V]以下の電位範囲（実際には、当該平衡電位の下限値も考慮して、0.7~1.9 [V]の電位範囲）内の値に維持することを意味する。本発明者らは、このようにして本発明を完成させるに至ったのである。

【0048】

以上、本発明に係る制御について詳細に説明したが、図面を参照しつつ説明した実施形態はあくまでも一例に過ぎず、特許請求の範囲に記載された発明の技術的思想の範囲内において適宜変更して本発明を実施してもよい。例えば、上述した実施形態において、正極の平衡電位の値が0.7~1.9 [V]の電位範囲内の値であるか否かの判定は、リチウム二次電池2の充電状態(SOC)の値に基づいて行われている。具体的には、制御部6は、正極の平衡電位の値が0.7~1.9 [V]の電位範囲内の値であるか否かの判定にあたって、充電電流Iの積算値に基づいて二次電池2のSOCを算出し、第1マップを参照することで正極の平衡電位の値を算出している。このように、上記判定をリチウム二次電池2の充電状態(SOC)の値に基づいて行うことで、電池電圧に基づいて上記判定を実施する場合と比較して、過電圧の影響を排除することができ、より精密な制御が可能となるという利点がある。ただし、リチウム二次電池2の充電状態(SOC)の値に基づく判定はこのような形態のみに限定されない。例えば、正極の平衡電位が0.7~1.9 [V]の範囲である場合に対応するSOCの範囲を予め求めておき、上記と同様にして充電電流Iの積算値に基づいて算出された二次電池2のSOCが、予め求められたSOCの範囲内の値であるか否かを判定することにより、正極の平衡電位の値が0.7~1.9 [V]の電位範囲内の値であるか否かの判定を間接的に行ってもよい。

【0049】

また、正極の平衡電位の値が0.7~1.9 [V]の電位範囲内の値であるか否かの判定は、リチウム二次電池2の充電状態(SOC)の値を算出することなく行ってもよい。このような方法としては、例えば、リチウム二次電池2の正極と負極との電位差として定義される電池電圧の値に基づいて、上記の判定を行う方法が挙げられる。このような方法によれば、電圧センサー3によって検出される電池電圧の値を利用することが可能であるため、簡便な手法によって制御が可能であるという利点がある。なお、電池電圧は正極の平衡電位と負極の平衡電位との電位差として算出される。このため、電池電圧に基づいて正極の平衡電位を算出する場合には、電圧センサー3によって検出される電池電圧の値から、負極の平衡電位を減算すればよい。また、負極の平衡電位が電池電圧の変化に応じて同様に変化する場合には、上述した第2マップを参照することにより、電圧センサー3によって検出される電池電圧の値から正極の平衡電位を算出してもよい。このように、リチウム二次電池2の電池電圧の値に基づいて上記判定を実施する際には、上述した方法によって正極の平衡電位を算出し、この算出値が0.7~1.9 [V]の電位範囲内の値であるか否かを直接的に判定してもよい。また、上述したSOCの場合と同様に、正極の平衡電位が0.7~1.9 [V]の範囲である場合に対応する電池電圧の範囲を予め求めておき、電圧センサー3によって検出される電池電圧の値が、予め求められた電池電圧の範囲内の値であるか否かを判定することにより、正極の平衡電位の値が0.7~1.9 [V]の電位範囲内の値であるか否かの判定を間接的に行ってもよい。

【0050】

なお、本発明の他の形態によれば、上述したリチウム二次電池2を制御するリチウム二次電池の制御装置が提供される。リチウム二次電池2を制御するリチウム二次電池の制御装置は、リチウム二次電池2の正極の平衡電位(v_s.Li⁺/Li)を検出する正極平衡電位検出部(上述した電圧センサー3および/または電流センサー5並びに制御部6がこれに相当する)と、リチウム二次電池2の充電処理および/または放電処理を行う際に、前記正極平衡電位検出部によって検出された前記平衡電位の値が0.7~1.9 [V]の電位範囲内の値であるか否かを判定し、前記平衡電位が前記電位範囲内の値ではないと

判定されたときに、前記充電処理および/または放電処理を停止する制御を行う制御部（上述した制御部 6 がこれに相当する）とを含むものである。

【0051】

また、本発明のさらに他の形態によれば、上述したリチウム二次電池 2 と、上述したリチウム二次電池の制御装置とを含むリチウム二次電池システムもまた、提供される。

【0052】

以下、本実施形態に係る全固体リチウム二次電池システムの構成要素について説明する。なお、本明細書では、双極型の全固体リチウム二次電池を単に「双極型二次電池」とも称し、双極型全固体リチウム二次電池用電極を単に「双極型電極」と称することがある。

【0053】

< 双極型二次電池 >

図 4 は、本発明の一実施形態に係る双極型（バイポーラ型）の全固体リチウム二次電池（双極型二次電池）を模式的に表した断面図である。図 4 に示す双極型二次電池 10 は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素 21 が、電池外装体であるラミネートフィルム 29 の内部に封止された構造を有する。

【0054】

図 4 に示すように、本形態の双極型二次電池 10 の発電要素 21 は、集電体 11 の一方の面に電氣的に結合した正極活物質層 13 が形成され、集電体 11 の反対側の面に電氣的に結合した負極活物質層 15 が形成された複数の双極型電極 23 を有する。各双極型電極 23 は、固体電解質層 17 を介して積層されて発電要素 21 を形成する。なお、固体電解質層 17 は、固体電解質が層状に成形されてなる構成を有する。この際、一の双極型電極 23 の正極活物質層 13 と前記一の双極型電極 23 に隣接する他の双極型電極 23 の負極活物質層 15 とが固体電解質層 17 を介して向き合うように、各双極型電極 23 および固体電解質層 17 が交互に積層されている。すなわち、一の双極型電極 23 の正極活物質層 13 と前記一の双極型電極 23 に隣接する他の双極型電極 23 の負極活物質層 15 との間に固体電解質層 17 が挟まれて配置されている。ただし、本発明の技術的範囲は図 6 に示すような双極型二次電池に限定されず、複数の単電池層が電氣的に直列に積層されてなる結果として同様の直列接続構造を有する電池であってもよい。

【0055】

隣接する正極活物質層 13、固体電解質層 17、および負極活物質層 15 は、一つの単電池層 19 を構成する。したがって、双極型二次電池 10 は、単電池層 19 が積層されてなる構成を有するともいえる。なお、発電要素 21 の最外層に位置する正極側の最外層集電体 11 a には、片面のみに正極活物質層 13 が形成されている。また、発電要素 21 の最外層に位置する負極側の最外層集電体 11 b には、片面のみに負極活物質層 15 が形成されている。

【0056】

さらに、図 4 に示す双極型二次電池 10 では、正極側の最外層集電体 11 a に隣接するように正極集電板（正極タブ）25 が配置され、これが延長されて電池外装体であるラミネートフィルム 29 から導出している。一方、負極側の最外層集電体 11 b に隣接するように負極集電板（負極タブ）27 が配置され、同様にこれが延長されてラミネートフィルム 29 から導出している。

【0057】

なお、単電池層 19 の積層回数は、所望する電圧に応じて調節する。また、双極型二次電池 10 では、電池の厚みを極力薄くしても十分な出力が確保できれば、単電池層 19 の積層回数を少なくしてもよい。双極型二次電池 10 でも、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、発電要素 21 を電池外装体であるラミネートフィルム 29 に減圧封入し、正極集電板 25 および負極集電板 27 をラミネートフィルム 29 の外部に取り出した構造とするのがよい。

【0058】

以下、上述した双極型二次電池の主な構成要素について説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 9 】

〔 集電体 〕

集電体は、正極活物質層と接する一方の面から、負極活物質層と接する他方の面へと電子の移動を媒介する機能を有する。集電体を構成する材料に特に制限はない。集電体の構成材料としては、例えば、金属や、導電性を有する樹脂が採用されうる。

【 0 0 6 0 】

具体的には、金属としては、アルミニウム、ニッケル、鉄、ステンレス、チタン、銅などが挙げられる。これらのほか、ニッケルとアルミニウムとのクラッド材、銅とアルミニウムとのクラッド材などが用いられてもよい。また、金属表面にアルミニウムが被覆されてなる箔であってもよい。なかでも、電子伝導性や電池作動電位、集電体へのスパッタリングによる負極活物質の密着性等の観点からは、アルミニウム、ステンレス、銅、ニッケルが好ましい。

10

【 0 0 6 1 】

また、後者の導電性を有する樹脂としては、非導電性高分子材料に必要な応じて導電性フィラーが添加された樹脂が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

非導電性高分子材料としては、例えば、ポリエチレン（PE；高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）など）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）、ポリイミド（PI）、ポリアミドイミド（PAI）、ポリアミド（PA）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルアクリレート（PMA）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、またはポリスチレン（PS）などが挙げられる。かような非導電性高分子材料は、優れた耐電位性または耐溶媒性を有する。

20

【 0 0 6 3 】

上記の導電性高分子材料または非導電性高分子材料には、必要な応じて導電性フィラーが添加されうる。特に、集電体の基材となる樹脂が非導電性高分子のみからなる場合は、樹脂に導電性を付与するために必然的に導電性フィラーが必須となる。

【 0 0 6 4 】

導電性フィラーは、導電性を有する物質であれば特に制限なく用いることができる。例えば、導電性、耐電位性、またはリチウムイオン遮断性に優れた材料として、金属および導電性カーボンなどが挙げられる。金属としては、特に制限はないが、Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、およびSbからなる群から選択される少なくとも1種の金属もしくはこれらの金属を含む合金または金属酸化物を含むことが好ましい。また、導電性カーボンとしては、特に制限はない。好ましくは、アセチレンブラック、バルカン（登録商標）、ブラックパール（登録商標）、カーボンナノファイバー、ケッチェンブラック（登録商標）、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンナノバルーン、およびフラーレンからなる群より選択される少なくとも1種を含むものである。

30

40

【 0 0 6 5 】

導電性フィラーの添加量は、集電体に十分な導電性を付与できる量であれば特に制限はなく、一般的には、集電体の全質量100質量%に対して5～80質量%である。

【 0 0 6 6 】

なお、集電体は、単独の材料からなる単層構造であってもよいし、あるいは、これらの材料からなる層を適宜組み合わせさせた積層構造であっても構わない。集電体の軽量化の観点からは、少なくとも導電性を有する樹脂からなる導電性樹脂層を含むことが好ましい。また、単電池層間のリチウムイオンの移動を遮断する観点からは、集電体の一部に金属層を設けてもよい。

【 0 0 6 7 】

50

〔負極活物質層〕

負極活物質層は、負極活物質を含む。負極活物質の種類としては、特に制限されないが、炭素材料、金属酸化物および金属活物質が挙げられる。炭素材料としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、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、金属酸化物としては、例えば、 Nb_2O_5 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、 SiO 等が挙げられる。さらに、金属活物質としては、例えば、 In 、 Al 、 Si および Sn 等の金属単体や、 $TiSi$ 、 $La_3Ni_2Sn_7$ 等の合金が挙げられる。また、負極活物質として、 Li を含有する金属を用いてもよい。このような負極活物質は、 Li を含有する活物質であれば特に限定されず、 Li 金属のほか、 Li 含有合金が挙げられる。 Li 含有合金としては、例えば、 Li と、 In 、 Al 、 Si および Sn の少なくとも1種との合金が挙げられる。

10

【0068】

場合によっては、2種以上の負極活物質が併用されてもよい。なお、上記以外の負極活物質が用いられてもよいことは勿論である。

【0069】

負極活物質の形状は、例えば、粒子状(球状、繊維状)、薄膜状等が挙げられる。負極活物質が粒子形状である場合、その平均粒径(D_{50})は、例えば、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $100\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内であり、特に好ましくは $1 \sim 20\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内である。なお、本明細書において、活物質の平均粒径(D_{50})の値は、レーザー回折散乱法によって測定することができる。

20

【0070】

負極活物質層における負極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、 $40 \sim 99$ 質量%の範囲内であることが好ましく、 $50 \sim 90$ 質量%の範囲内であることがより好ましい。

【0071】

負極活物質層は、固体電解質をさらに含むことが好ましい。負極活物質層が固体電解質を含むことにより、負極活物質層のイオン伝導性を向上させることができる。固体電解質としては、例えば、硫化物固体電解質や酸化物固体電解質が挙げられるが、硫化物固体電解質であることが好ましい。

30

【0072】

硫化物固体電解質としては、例えば、 $LiI - Li_2S - SiS_2$ 、 $LiI - Li_2S - P_2O_5$ 、 $LiI - Li_3PO_4 - P_2S_5$ 、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 $LiI - Li_3PS_4$ 、 $LiI - LiBr - Li_3PS_4$ 、 Li_3PS_4 、 $Li_2S - P_2S_5$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - LiI$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - Li_2O$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - Li_2O - LiI$ 、 $Li_2S - SiS_2$ 、 $Li_2S - SiS_2 - LiI$ 、 $Li_2S - SiS_2 - LiBr$ 、 $Li_2S - SiS_2 - LiCl$ 、 $Li_2S - SiS_2 - B_2S_3 - LiI$ 、 $Li_2S - SiS_2 - P_2S_5 - LiI$ 、 $Li_2S - B_2S_3$ 、 $Li_2S - P_2S_5 - Z_mS_n$ (ただし、 m 、 n は正の数であり、 Z は、 Ge 、 Zn 、 Ga のいずれかである)、 $Li_2S - GeS_2$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_3PO_4$ 、 $Li_2S - SiS_2 - Li_xMO_y$ (ただし、 x 、 y は正の数であり、 M は、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In のいずれかである)等が挙げられる。なお、「 $Li_2S - P_2S_5$ 」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を意味し、他の記載についても同様である。

40

【0073】

硫化物固体電解質は、例えば、 Li_3PS_4 骨格を有していてもよく、 $Li_4P_2S_7$ 骨格を有していてもよく、 $Li_4P_2S_6$ 骨格を有していてもよい。 Li_3PS_4 骨格を有する硫化物固体電解質としては、例えば、 $LiI - Li_3PS_4$ 、 $LiI - LiBr - Li_3PS_4$ 、 Li_3PS_4 が挙げられる。また、 $Li_4P_2S_7$ 骨格を有する硫化物固体電解質としては、例えば、 LPS と称される $Li - P - S$ 系固体電解質(例えば、 $Li_7P_3S_{11}$)が挙げられる。また、硫化物固体電解質として、例えば、 $Li(4-x)Ge(1-x)$

50

$P_x S_4$ (x は、 $0 < x < 1$ を満たす)で表されるLGP S等を用いてもよい。なかでも、硫化物固体電解質は、P元素を含む硫化物固体電解質であることが好ましく、硫化物固体電解質は、 $Li_2 S - P_2 S_5$ を主成分とする材料であることがより好ましい。さらに、硫化物固体電解質は、ハロゲン(F、Cl、Br、I)を含有していてもよい。

【0074】

また、硫化物固体電解質が $Li_2 S - P_2 S_5$ 系である場合、 $Li_2 S$ および $P_2 S_5$ の割合は、モル比で、 $Li_2 S : P_2 S_5 = 50 : 50 \sim 100 : 0$ の範囲内であることが好ましく、なかでも $Li_2 S : P_2 S_5 = 70 : 30 \sim 80 : 20$ であることが好ましい。

【0075】

また、硫化物固体電解質は、硫化物ガラスであってもよく、結晶化硫化物ガラスであってもよく、固相法により得られる結晶質材料であってもよい。なお、硫化物ガラスは、例えば原料組成物に対してメカニカルミリング(ボールミル等)を行うことにより得ることができる。また、結晶化硫化物ガラスは、例えば硫化物ガラスを結晶化温度以上の温度で熱処理を行うことにより得ることができる。また、硫化物固体電解質の常温(25)におけるイオン伝導度(例えば、Liイオン伝導度)は、例えば、 $1 \times 10^{-5} S / cm$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-4} S / cm$ 以上であることがより好ましい。なお、固体電解質のイオン伝導度の値は、交流インピーダンス法により測定することができる。

10

【0076】

酸化物固体電解質としては、例えば、NASICON型構造を有する化合物等が挙げられる。NASICON型構造を有する化合物の一例としては、一般式 $Li_{1+x} Al_x Ge_{2-x} (PO_4)_3 (0 < x < 2)$ で表される化合物(LAGP)、一般式 $Li_{1+x} Al_x Ti_{2-x} (PO_4)_3 (0 < x < 2)$ で表される化合物(LATP)等が挙げられる。また、酸化物固体電解質の他の例としては、 $LiLaTiO$ (例えば、 $Li_{0.34} La_{0.51} TiO_3$)、 $LiPON$ (例えば、 $Li_{2.9} PO_3 . 3 N_{0.46}$)、 $LiLaZrO$ (例えば、 $Li_7 La_3 Zr_2 O_{12}$)等が挙げられる。

20

【0077】

固体電解質の形状としては、例えば、真球状、楕円球状等の粒子形状、薄膜形状等が挙げられる。固体電解質が粒子形状である場合、その平均粒径(D_{50})は、特に限定されないが、 $40 \mu m$ 以下であることが好ましく、 $20 \mu m$ 以下であることがより好ましく、 $10 \mu m$ 以下であることがさらに好ましい。一方、平均粒径(D_{50})は、 $0.01 \mu m$ 以上であることが好ましく、 $0.1 \mu m$ 以上であることがより好ましい。

30

【0078】

負極活物質層における固体電解質の含有量は、例えば、1~60質量%の範囲内であることが好ましく、10~50質量%の範囲内であることがより好ましい。

【0079】

負極活物質層は、上述した負極活物質および固体電解質に加えて、導電助剤およびバインダの少なくとも1つをさらに含有していてもよい。

【0080】

導電助剤としては、例えば、アルミニウム、ステンレス(SUS)、銀、金、銅、チタン等の金属、これらの金属を含む合金または金属酸化物；炭素繊維(具体的には、気相成長炭素繊維(VGCF)、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維、レーヨン系炭素繊維、活性炭素繊維等)、カーボンナノチューブ(CNT)、カーボンブラック(具体的には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック(登録商標)、ファーンズブラック、チャンネルブラック、サーマルランプブラック等)等のカーボンが挙げられるが、これらに限定されない。また、粒子状のセラミック材料や樹脂材料の周りに上記金属材料をめっき等でコーティングしたのも導電助剤として使用できる。これらの導電助剤のなかでも、電氣的安定性の観点から、アルミニウム、ステンレス、銀、金、銅、チタン、およびカーボンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、アルミニウム、ステンレス、銀、金、およびカーボンからなる群より選択される少なくとも1種を含むことがより好ましく、カーボンを少なくとも1種を含むことがさらに好ましい。これ

40

50

らの導電助剤は、1種のみを単独で使用してもよいし、2種以上を併用しても構わない。

【0081】

導電助剤の形状は、粒子状または繊維状であることが好ましい。導電助剤が粒子状である場合、粒子の形状は特に限定されず、粉末状、球状、棒状、針状、板状、柱状、不定形状、鱗片状、紡錘状等、いずれの形状であっても構わない。

【0082】

導電助剤が粒子状である場合の平均粒子径（一次粒子径）は、特に限定されるものではないが、電池の電気特性の観点から、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。なお、本明細書中において、「導電助剤の粒子径」とは、導電助剤の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離 L を意味する。「導電助剤の平均粒子径」の値としては、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。

10

【0083】

負極活物質層が導電助剤を含む場合、当該負極活物質層における導電助剤の含有量は特に制限されないが、負極活物質層の合計質量に対して、好ましくは $0 \sim 10$ 質量%であり、より好ましくは $2 \sim 8$ 質量%であり、さらに好ましくは $4 \sim 7$ 質量%である。このような範囲であれば、負極活物質層においてより強固な電子伝導パスを形成することが可能となり、電池特性の向上に有効に寄与することが可能である。

【0084】

一方、バインダとしては、特に限定されないが、例えば、以下の材料が挙げられる。

20

【0085】

ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）（水素原子が他のハロゲン元素にて置換された化合物を含む）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン、ポリエーテルニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリイミド、ポリアミド、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）、エチレン・プロピレン・ジエン共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物、スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体およびその水素添加物などの熱可塑性高分子、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、エチレン・テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）等のフッ素樹脂、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-HFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-HFP-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン系フッ素ゴム（VDF-PFP系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-ペンタフルオロプロピレン-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFP-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-PFMVE-TFE系フッ素ゴム）、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン系フッ素ゴム（VDF-CTFE系フッ素ゴム）等のビニリデンフルオライド系フッ素ゴム、エポキシ樹脂等が挙げられる。中でも、ポリイミド、スチレン・ブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル、ポリアミドであることがより好ましい。

30

40

【0086】

負極活物質層の厚さは、目的とする全固体電池の構成によっても異なるが、例えば、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0087】

[正極活物質層]

正極活物質層は、正極活物質を含む。本発明の一形態に係るリチウム二次電池の正極は

50

、硫黄単体 (S_8) またはリチウムを含有する硫黄の還元生成物 (上述した $Li_2S_8 \sim Li_2S$ の各化合物のいずれか) を正極活物質として含有するものである。リチウム二次電池が充電状態で提供される場合には、正極活物質として硫黄単体 (S_8) を含む。また、リチウム二次電池が放電状態で提供される場合には、正極活物質としてリチウムを含有する硫黄の還元生成物 (上述した $Li_2S_8 \sim Li_2S$ の各化合物のいずれか) を含有する。
【0088】

なお、正極活物質層は、上述した硫黄単体 (S_8) またはリチウムを含有する硫黄の還元生成物 (上述した $Li_2S_8 \sim Li_2S$ の各化合物のいずれか) 以外の正極活物質を含んでもよい。ただし、正極活物質層に含まれる正極活物質に占める硫黄単体またはリチウムを含有する硫黄の還元生成物の割合は、好ましくは $50 \sim 100$ 質量% であり、より好ましくは $80 \sim 100$ 質量% であり、さらに好ましくは $90 \sim 100$ 質量% であり、いっそう好ましくは $95 \sim 100$ 質量% であり、特に好ましくは $98 \sim 100$ 質量% であり、最も好ましくは 100 質量% である。

【0089】

硫黄単体またはリチウムを含有する硫黄の還元生成物以外の正極活物質としては、例えば、ジスルフィド化合物、国際公開第 $2010/044437$ 号パンフレットに記載の化合物に代表される硫黄変性ポリアクリロニトリル、硫黄変性ポリイソプレン、ルベアン酸 (ジチオオキサミド)、ポリ硫化カーボン等が挙げられる。また、 S -カーボンコンポジット、 TiS_2 、 TiS_3 、 TiS_4 、 NiS 、 NiS_2 、 CuS 、 FeS_2 、 MoS_2 、 MoS_3 等の無機硫黄化合物も用いられうる。さらに、硫黄を含まない正極活物質としては、例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiVO_2$ 、 $Li(Ni-Mn-Co)O_2$ 等の層状岩塩型活物質、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 等のスピネル型活物質、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 等のオリビン型活物質、 Li_2FeSiO_4 、 Li_2MnSiO_4 等の Si 含有活物質等が挙げられる。また上記以外の酸化物活物質としては、例えば、 $Li_4Ti_5O_{12}$ が挙げられる。場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。なお、上記以外の正極活物質が用いられてもよいことは勿論である。

【0090】

正極活物質の形状は、例えば、粒子状 (球状、繊維状)、薄膜状等が挙げられる。正極活物質が粒子形状である場合、その平均粒径 (D_{50}) は、例えば、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、より好ましくは $10\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であり、さらに好ましくは $100\text{ nm} \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であり、特に好ましくは $1 \sim 20\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内である。なお、本明細書において、活物質の平均粒径 (D_{50}) の値は、レーザー回折散乱法によって測定することができる。

【0091】

正極活物質層における正極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、 $40 \sim 99$ 質量% の範囲内であることが好ましく、 $50 \sim 90$ 質量% の範囲内であることがより好ましい。

【0092】

[固体電解質層]

本形態に係る双極型二次電池の固体電解質層は、固体電解質を主成分として含有し、上述した正極活物質層と負極活物質層との間に介在する層である。固体電解質層に含有される固体電解質の具体的な形態については上述したものと同様であるため、ここでは詳細な説明を省略する。

【0093】

固体電解質層における固体電解質の含有量は、例えば、 $10 \sim 100$ 質量% の範囲内であることが好ましく、 $50 \sim 100$ 質量% の範囲内であることがより好ましく、 $90 \sim 100$ 質量% の範囲内であることがさらに好ましい。

【0094】

固体電解質層は、上述した固体電解質に加えて、バインダをさらに含有していてもよい

10

20

30

40

50

。固体電解質層に含有されうるバインダの具体的な形態については上述したものと同様であるため、ここでは詳細な説明を省略する。

【0095】

固体電解質層の厚さは、目的とする双極型二次電池の構成によっても異なるが、例えば、 $0.1 \sim 1000 \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましく、 $0.1 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲内であることがより好ましい。

【0096】

[正極集電板および負極集電板]

集電板(25、27)を構成する材料は、特に制限されず、二次電池用の集電板として従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。集電板の構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼(SUS)、これらの合金等の金属材料が好ましい。軽量、耐食性、高導電性の観点から、より好ましくはアルミニウム、銅であり、特に好ましくはアルミニウムである。なお、正極集電板27と負極集電板25とでは、同一の材料が用いられてもよいし、異なる材料が用いられてもよい。

10

【0097】

[正極リードおよび負極リード]

また、図示は省略するが、集電体11と集電板(25、27)との間を正極リードや負極リードを介して電氣的に接続してもよい。正極および負極リードの構成材料としては、公知のリチウム二次電池において用いられる材料が同様に採用されうる。なお、外装から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品(例えば、自動車部品、特に電子機器等)に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆することが好ましい。

20

【0098】

[電池外装体]

電池外装体としては、公知の金属缶ケースを用いることができるほか、図6に示すように発電要素を覆うことができる、アルミニウムを含むラミネートフィルム29を用いた袋状のケースが用いられうる。該ラミネートフィルムには、例えば、PP、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層してなる3層構造のラミネートフィルム等を用いることができるが、これらに何ら制限されるものではない。高出力化や冷却性能に優れ、EV、HEV用の大型機器用電池に好適に利用することができるという観点から、ラミネートフィルムが望ましい。また、外部から掛かる発電要素への群圧を容易に調整することができることから、外装体はアルミニウムを含むラミネートフィルムがより好ましい。

30

【0099】

本形態の双極型二次電池は、複数の単電池層が直列に接続された構成を有することにより、高レートでの出力特性に優れるものである。したがって、本形態の双極型二次電池は、EV、HEVの駆動用電源として好適に使用される。

【0100】

図5は、双極型二次電池の代表的な実施形態である扁平なりチウム二次電池の外観を表した斜視図である。

【0101】

図5に示すように、扁平な双極型二次電池50では、長方形の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極タブ58、負極タブ59が引き出されている。発電要素57は、双極型二次電池50の電池外装体(ラミネートフィルム52)によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素57は、正極タブ58および負極タブ59を外部に引き出した状態で密封されている。ここで、発電要素57は、先に説明した図4に示す双極型二次電池10の発電要素21に相当するものである。発電要素57は、双極型電極23が、固体電解質層17を介して複数積層されたものである。

40

【0102】

なお、上記リチウム二次電池は、積層型の扁平な形状のものに制限されるものではない。巻回型のリチウム二次電池では、円筒型形状のものであってもよいし、こうした円筒型

50

形状のものを变形させて、長方形の扁平な形状にしたようなものであってもよいなど、特に制限されるものではない。上記円筒型の形状のものでは、その外装体に、ラミネートフィルムを用いてもよいし、従来の円筒缶（金属缶）を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。好ましくは、発電要素がアルミニウムラミネートフィルムで外装される。当該形態により、軽量化が達成されうる。

【0103】

また、図5に示すタブ58、59の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。正極タブ58と負極タブ59とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、正極タブ58と負極タブ59をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出しようにしてもよいなど、図5に示すものに制限されるものではない。また、巻回型のリチウムイオン電池では、タブ

10

【0104】

[組電池]

組電池は、電池を複数個接続して構成した物である。詳しくは少なくとも2つ以上用いて、直列化あるいは並列化あるいはその両方で構成されるものである。直列、並列化することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。

【0105】

電池が複数、直列にまたは並列に接続して装脱着可能な小型の組電池を形成することもできる。そして、この装脱着可能な小型の組電池をさらに複数、直列に又は並列に接続して、高体積エネルギー密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に適した大容量、大出力を持つ組電池を形成することもできる。何個の電池を接続して組電池を作製するか、また、何段の小型組電池を積層して大容量の組電池を作製するかは、搭載される車両（電気自動車）の電池容量や出力に応じて決めればよい。

20

【0106】

[車両]

本形態の非水電解質二次電池は、長期使用しても放電容量が維持され、サイクル特性が良好である。さらに、体積エネルギー密度が高い。電気自動車やハイブリッド電気自動車や燃料電池車やハイブリッド燃料電池自動車などの車両用途においては、電気・携帯電子機器用途と比較して、大容量、大型化が求められるとともに、長寿命化が必要となる。したがって、上記非水電解質二次電池は、車両用の電源として、例えば、車両駆動用電源や補助電源に好適に利用することができる。

30

【0107】

具体的には、電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を車両に搭載することができる。本発明では、長期信頼性および出力特性に優れた高寿命の電池を構成できることから、こうした電池を搭載するとEV走行距離の長いプラグインハイブリッド電気自動車や、一充電走行距離の長い電気自動車を構成できる。電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を、例えば、自動車ならばハイブリッド車、燃料電池車、電気自動車（いずれも四輪車（乗用車、トラック、バスなどの商用車、軽自動車など）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）に用いることにより高寿命で信頼性の高い自動車となるからである。ただし、用途が自動車に限定されるわけではなく、例えば、他の車両、例えば、

40

電車などの移動体の各種電源であっても適用は可能であるし、無停電電源装置などの載置用電源として利用することも可能である。

【符号の説明】

【0109】

50

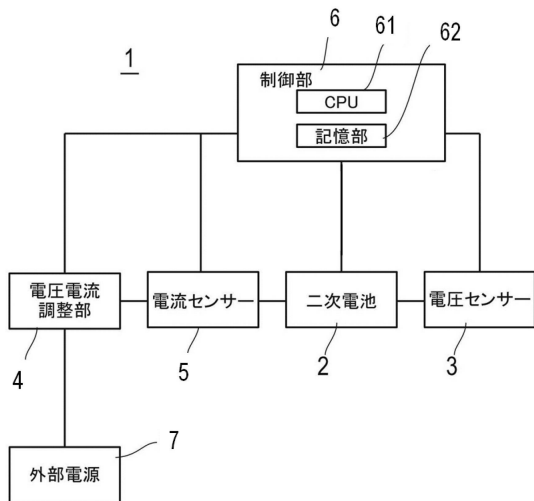
- 1 全固体リチウム二次電池システム、
- 2 全固体リチウム二次電池、
- 3 電圧センサー、
- 4 電圧電流調整部、
- 5 電流センサー、
- 6 制御部、
- 7 外部電源、
- 10、50 双極型二次電池、
- 11 集電体、
- 11a 正極側の最外層集電体、
- 11b 負極側の最外層集電体、
- 13 正極活物質層、
- 15 負極活物質層、
- 17 電解質層、
- 19 単電池層、
- 21、57 発電要素、
- 23 双極型電極、
- 25 正極集電板（正極タブ）、
- 27 負極集電板（負極タブ）、
- 29、52 ラミネートフィルム、
- 58 正極タブ、
- 59 負極タブ、
- 61 CPU、
- 62 記憶部。

10

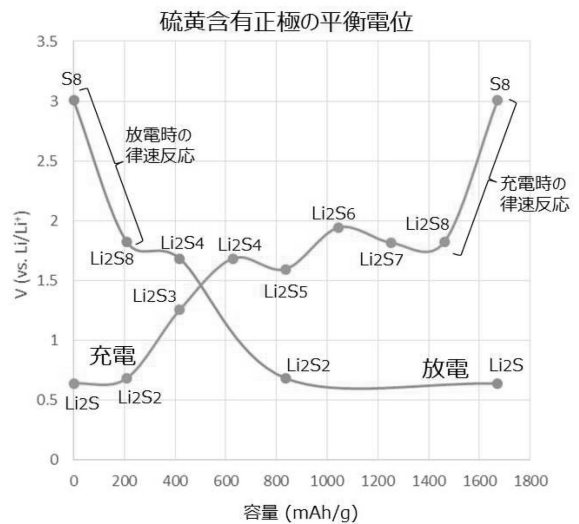
20

【図面】

【図1】



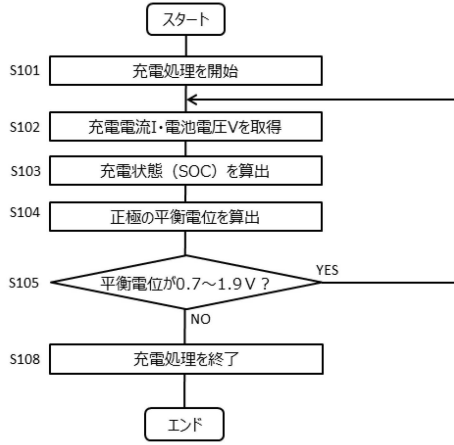
【図2】



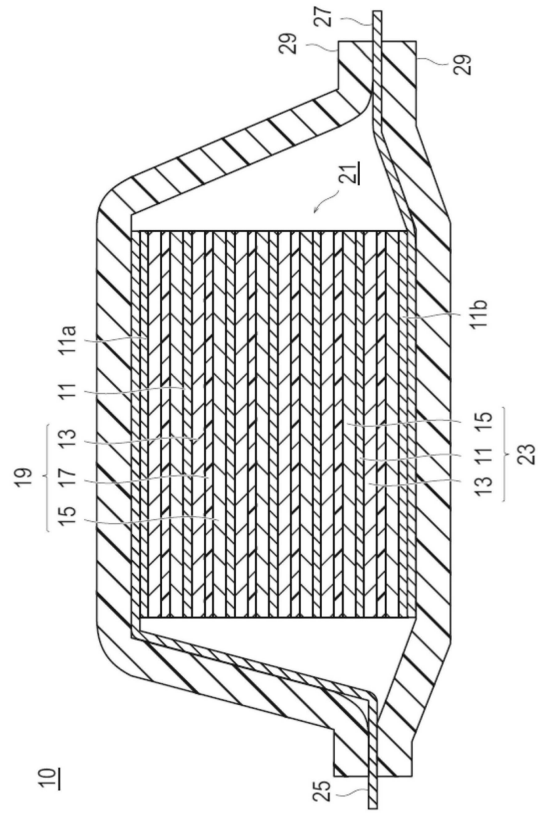
30

40

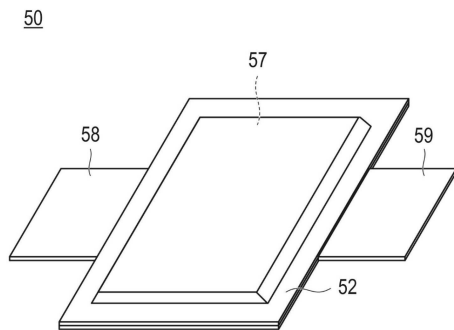
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

八田国際特許業務法人

- (72)発明者 朴 顕良
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 小川 止
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 大間 敦史
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
- (72)発明者 高橋 伊久磨
神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

審査官 辻丸 詔

- (56)参考文献 特表2016-514884(JP,A)
特開2019-057357(JP,A)
特表2020-525999(JP,A)
国際公開第2019/022399(WO,A2)
特開2005-108438(JP,A)
特開2012-226890(JP,A)
特開2014-157666(JP,A)
特開2007-287658(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 10/44
H01M 10/48
H01M 4/38