

(19)日本国特許庁(JP)

**(12)特許公報(B2)**

(11)特許番号  
**特許第7653671号**  
**(P7653671)**

(45)発行日 令和7年3月31日(2025.3.31)

(24)登録日 令和7年3月21日(2025.3.21)

(51)国際特許分類

H 01 M	4/134(2010.01)	H 01 M	4/134
H 01 M	4/38 (2006.01)	H 01 M	4/38
H 01 M	10/0562(2010.01)	H 01 M	10/0562
H 01 M	10/052(2010.01)	H 01 M	10/052
H 01 M	10/058(2010.01)	H 01 M	10/058

請求項の数 11 (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-527557(P2022-527557)  
 (86)(22)出願日 令和3年4月8日(2021.4.8)  
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/014964  
 (87)国際公開番号 WO2021/241029  
 (87)国際公開日 令和3年12月2日(2021.12.2)  
 審査請求日 令和6年3月1日(2024.3.1)  
 (31)優先権主張番号 特願2020-93151(P2020-93151)  
 (32)優先日 令和2年5月28日(2020.5.28)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)

(73)特許権者 314012076  
 パナソニックIPマネジメント株式会社  
 大阪府門真市元町22番6号  
 (74)代理人 110004314  
 弁理士法人青藍国際特許事務所  
 (74)代理人 100107641  
 弁理士 鎌田 耕一  
 100168273  
 (74)代理人 110004314  
 弁理士 古田 昌穂  
 平瀬 征基  
 大阪府門真市大字門真1006番地 パ  
 ナソニックホールディングス株式会社内  
 伊藤 修二  
 大阪府門真市大字門真1006番地 パ  
 ナソニックホールディングス株式会社内  
 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電池およびその製造方法

**(57)【特許請求の範囲】****【請求項1】**

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に配置された電解質層と、  
を備え、

前記負極は、負極集電体および負極活物質層を含み、

前記負極活物質層は、複数のシリコン層と複数のリチウムシリケート層とを含み、

前記シリコン層と前記リチウムシリケート層とが交互に積層されている、

電池。

**【請求項2】**

前記シリコン層および前記リチウムシリケート層のそれぞれの厚みは、3nm以下である、

請求項1に記載の電池。

**【請求項3】**

前記シリコン層の厚みは、2nm以下であり、

前記リチウムシリケート層の厚みは、1nm以下である、

請求項2に記載の電池。

**【請求項4】**前記リチウムシリケート層は、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ で表される化合物を含み、

$0 < z \leq 2$  が満たされる、  
請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 5】

前記化合物は、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ である、  
請求項 4 に記載の電池。

【請求項 6】

前記リチウムシリケート層は、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{SiO}_4$ で表される化合物を含み、  
 $0 < x \leq 2$  が満たされる、  
請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 7】

前記化合物は、 $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ である、  
請求項 6 に記載の電池。

10

【請求項 8】

前記負極活物質層は、モル比にて、リチウムをシリコンに対して  $0.05$  以上かつ  $0.25$  以下含む、  
請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 9】

前記負極活物質層は、モル比にて、酸素をシリコンに対して  $0.1$  以上かつ  $0.3$  以下含む、  
請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の電池。

20

【請求項 10】

前記電解質層は、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質を含む、  
請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の電池。

【請求項 11】

気相法によって、集電体上にシリコンとリチウムシリケートとを交互に堆積させて電極を作製することと、  
前記電極を用いて電池を組み立てることと、

を含む、電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本開示は、電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、リチウム二次電池の負極活物質として、黒鉛が広く用いられている。昨今のリチウム二次電池の容量は、黒鉛の単位質量あたりの理論容量である  $372 \text{ mAh/g}$  に近づいてきている。そのため、リチウム二次電池の容量を更に大きくすることは困難である。このような問題を解決するために、黒鉛よりも高い容量を有する負極活物質の研究が盛んに行われている。

【0003】

40

黒鉛に代わる負極活物質としては、シリコン、ゲルマニウム、スズなどのリチウムと合金化することによってリチウムを吸蔵する材料が挙げられる。中でも、シリコンは、単位質量あたりの理論容量が  $4198 \text{ mAh/g}$  と大きいため、特に有望視されている。

【0004】

ただし、リチウムと合金化する負極活物質は、リチウムの吸蔵および放出に伴って体積が大きく変化する。このため、リチウムと合金化する負極活物質を用いたリチウム二次電池においては、充放電に伴う負極活物質の体積変化に起因して負極活物質層と負極集電体との接触不良が生じやすい。負極活物質層と負極集電体との接触不良が生じると、電池の充放電サイクル寿命が短くなる場合がある。

【0005】

50

特許文献 1 には、高容量かつサイクル特性に優れるリチウム二次電池を実現するための工夫として、シリコン層と酸化シリコン層とを交互に積層することが記載されている。

**【先行技術文献】**

**【特許文献】**

**【0 0 0 6】**

【文献】特開 2016 - 29649 号公報

【文献】特開 2018 - 152161 号公報

**【発明の概要】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0 0 0 7】**

従来技術においては、優れた充放電効率を有する電池が望まれている。負極活物質の単位質量あたりの容量が少ないと、充放電に伴う体積変化が小さく充放電効率に優れた電池が得られる。負極活物質の単位質量あたりの容量と充放電効率との間にはトレードオフの関係があるので、両者のバランスをとることが重要である。

**【課題を解決するための手段】**

**【0 0 0 8】**

本開示は、

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に配置された電解質層と、

を備え、

前記負極は、負極集電体および負極活物質層を含み、

前記負極活物質層は、複数のシリコン層と複数のリチウムシリケート層とを含み、

前記シリコン層と前記リチウムシリケート層とが交互に積層されている、

電池を提供する。

**【発明の効果】**

**【0 0 0 9】**

本開示によれば、負極活物質の単位質量あたりの容量と充放電効率とのバランスに優れた電池を提供できる。

**【図面の簡単な説明】**

**【0 0 1 0】**

【図 1】図 1 は、実施の形態における電池の概略構成を示す断面図である。

【図 2】図 2 は、スパッタリング装置の構成図である。

【図 3】図 3 は、負極 c 1 から c 5 の作製に用いたスパッタリング装置の構成図である。

【図 4】図 4 は、3 極式電池の概略構成を示す断面図である。

【図 5】図 5 は、表 4 に対応するグラフである。

**【発明を実施するための形態】**

**【0 0 1 1】**

(本開示の基礎となった知見)

酸化シリコンを負極活物質として使用した電池は、黒鉛を負極活物質として使用した電池と比較して、初回の充放電における充放電効率に劣る。その主な原因是、充放電時の不可逆反応によって酸化シリコン ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 < x < 2$ ) がリチウムシリケート相 (主成分:  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ) に変化することにある。このような不可逆反応を抑制して初回の充放電効率を改善するために、特許文献 2 には、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 結晶および $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 結晶、または、リチウムシリサイド結晶を含有する負極材料が記載されている。

**【0 0 1 2】**

リチウムシリケートの含有量を増やせば、初回の充放電効率を改善できるだけでなく、充放電時の体積変化が抑制されることによってサイクル特性が向上すると考えられる。しかし、リチウムシリケートは充放電に関与しないので、リチウムシリケートが増えすぎると容量が減少する。

10

20

30

40

50

**【 0 0 1 3 】**

本発明者らは、負極活物質層におけるリチウムシリケートの分布を制御することによって、負極活物質の単位質量あたりの容量と充放電効率とのバランスに優れた電池を提供できるのではないかと考え、本開示を想到するに至った。

**【 0 0 1 4 】**

(本開示に係る一態様の概要)

本開示の第1態様に係る電池は、

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に配置された電解質層と、

を備え、

前記負極は、負極集電体および負極活物質層を含み、

前記負極活物質層は、複数のシリコン層と複数のリチウムシリケート層とを含み、

前記シリコン層と前記リチウムシリケート層とが交互に積層されている。

**【 0 0 1 5 】**

このような構成によれば、負極活物質の単位質量あたりの容量と充放電効率とのバランスに優れた電池を提供できる。

**【 0 0 1 6 】**

本開示の第2態様において、例えば、第1態様に係る電池では、前記シリコン層および前記リチウムシリケート層のそれぞれの厚みは、3 nm以下であってもよい。

**【 0 0 1 7 】**

本開示の第3態様において、例えば、第2態様に係る電池では、前記シリコン層の厚みは、2 nm以下であってもよく、前記リチウムシリケート層の厚みは、1 nm以下であつてもよい。

**【 0 0 1 8 】**

シリコン層の1層あたりの厚みが適切に調整されていると、負極の容量を十分に確保しつつ、充放電に伴う負極活物質層の体積変化が抑制されうる。リチウムシリケート層の1層あたりの厚みが適切に調整されていると、負極の容量を十分に確保しつつ、充放電に伴う負極活物質層の体積変化が抑制されうる。

**【 0 0 1 9 】**

本開示の第4態様において、例えば、第2態様に係る電池では、前記リチウムシリケート層は、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ で表される化合物を含んでいてもよく、 $0 < z < 2$ が満たされてもよい。リチウムシリケートが適切な組成を有していると、充放電時の不可逆反応が抑制され、充放電効率を向上させることができる。

**【 0 0 2 0 】**

本開示の第5態様において、例えば、第4態様に係る電池では、前記化合物は、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ であってもよい。リチウムシリケートが適切な組成を有していると、充放電時の不可逆反応が抑制され、充放電効率を向上させることができる。

**【 0 0 2 1 】**

本開示の第6態様において、例えば、第1から第3態様のいずれか1つに係る電池では、前記リチウムシリケート層は、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{SiO}_4$ で表される化合物を含んでいてもよく、 $0 < x < 2$ が満たされてもよい。リチウムシリケートが適切な組成を有していると、負極活物質の単位質量あたりの容量と充放電効率とのバランスに優れた電池を提供しやすい。

**【 0 0 2 2 】**

本開示の第7態様において、例えば、第6態様に係る電池では、前記化合物は、 $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ であってもよい。リチウムシリケートが適切な組成を有していると、充放電時の不可逆反応が抑制され、充放電効率を向上させることができる。

**【 0 0 2 3 】**

本開示の第8態様において、例えば、第1から第7態様のいずれか1つに係る電池では、前記負極活物質層は、モル比にて、リチウムをシリコンに対して0.05以上かつ0.10

10

20

30

40

50

25以下含んでいてもよい。このような構成によれば、上述した効果が十分に得られる。

#### 【0024】

本開示の第9態様において、例えば、第1から第8態様のいずれか1つに係る電池では、前記負極活物質層は、モル比にて、酸素をシリコンに対して0.1以上かつ0.3以下含んでいてもよい。このような構成によれば、上述した効果が十分に得られる。

#### 【0025】

本開示の第10態様において、例えば、第1から第9態様のいずれか1つに係る電池では、前記電解質層は、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質を含んでいてもよい。本開示の技術は、リチウム固体電池においても十分な効果を奏する。

#### 【0026】

本開示の第11態様に係る電池の製造方法は、10

気相法によって、集電体上にシリコンとリチウムシリケートとを交互に堆積させて電極を作製することと、

前記電極を用いて電池を組み立てることと、  
を含む。

#### 【0027】

気相法によれば、薄いシリコン層および薄いリチウムシリケート層を連続的に効率よく形成することができる。

#### 【0028】

以下、本開示の実施の形態が、図面を参照しながら説明される。20

#### 【0029】

##### (実施の形態)

図1は、実施の形態における電池2000の概略構成を示す断面図である。

#### 【0030】

実施の形態における電池2000は、負極201と、電解質層202と、正極203と、を備える。電解質層202は、負極201と正極203との間に配置されている。負極201は、充放電に伴ってリチウムを吸蔵および放出する。正極203も充放電に伴ってリチウムを吸蔵および放出する。

#### 【0031】

負極201は、負極集電体11および負極活物質層12を有する。負極集電体11と負極活物質層12とは互いに接している。負極集電体11と電解質層202との間に負極活物質層12が配置されている。

#### 【0032】

負極活物質層12は、複数のシリコン層121および複数のリチウムシリケート層122を含む。負極201において、シリコン層121とリチウムシリケート層122とが交互に積層されている。このような構成によれば、負極活物質の単位質量あたりの容量をある程度犠牲にしつつ、負極活物質層をシリコン層のみで形成した場合と同等の充放電効率を達成できる。つまり、負極活物質の単位質量あたりの容量と充放電効率とのバランスに優れた電池を提供できる。

#### 【0033】

シリコン層121は、シリコンを主成分として含む層である。「主成分」とは、モル比にて最も多く含まれた成分を意味する。シリコン層121には、不可避不純物として、酸素などが含まれる。

#### 【0034】

リチウムシリケート層122は、リチウムシリケートを主成分として含む層である。リチウムシリケート層122は、 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ で表される化合物を含んでいてもよい。ここで、 $0 < z \leq 2$ が満たされる。リチウムシリケートが化学量論的組成を有している場合、上記化合物は $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ である。リチウムシリケートが適切な組成を有していると、充放電時の不可逆反応が抑制され、充放電効率を向上させることができる。

#### 【0035】

40

50

リチウムシリケート層 122 は、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{SiO}_4$ で表される化合物を含んでいてよい。ここで、 $0 < x < 2$  が満たされる。リチウムシリケートが適切な組成を有していると、充放電時の不可逆反応が抑制され、充放電効率を向上させることができる。

#### 【0036】

負極活物質層 12 は、モル比にて、リチウムをシリコンに対して 0.05 以上かつ 0.25 以下含んでいてよい。シリコンに対するリチウムの比率が適切に調整されていると、上述した効果が十分に得られる。すなわち、負極活物質の単位質量あたりの容量をある程度犠牲にしつつ、充放電効率を向上させることができる。

#### 【0037】

負極活物質層 12 は、モル比にて、酸素をシリコンに対して 0.1 以上かつ 0.3 以下含んでいてよい。シリコンに対する酸素の比率が適切に調整されていると、上述した効果が十分に得られる。すなわち、負極活物質の単位質量あたりの容量をある程度犠牲にしつつ、充放電効率を向上させることができる。

#### 【0038】

シリコン層 121 およびリチウムシリケート層 122 のそれぞれの厚みは、例えば、3 nm 以下である。シリコン層の 1 層あたりの厚みが適切に調整されていると、負極 201 の容量を十分に確保しつつ、充放電に伴う負極活物質層 12 の体積変化が抑制されうる。リチウムシリケート層の 1 層あたりの厚みが適切に調整されていると、負極 201 の容量を十分に確保しつつ、充放電に伴う負極活物質層 12 の体積変化が抑制されうる。シリコン層 121 の厚みは、2 nm 以下であってもよい。リチウムシリケート層 122 の厚みは、1 nm 以下であってもよい。

#### 【0039】

次に、電池 2000 の製造方法について説明する。電池 2000 は、負極 201 および正極 203 を個別に作製したのち、負極 201、電解質層 202 および正極 203 を組み立てることによって得られる。

#### 【0040】

負極 201 は、気相法によって、負極集電体 11 の上にシリコンとリチウムシリケートとを交互に堆積させることによって得られる。気相法によれば、薄いシリコン層 121 および薄いリチウムシリケート層 122 を連続的に効率よく形成することができる。

#### 【0041】

気相法としては、蒸着法、スパッタリング法などが挙げられる。スパッタリング法による成膜は、図 2 に示すスパッタリング装置 100 を用いて実施されうる。

#### 【0042】

図 2 は、負極の製造に使用可能なスパッタリング装置 100 の構成図である。スパッタリング装置 100 は、DC パルス電源 1、RF 電源 2、回転ドラム 4、第 1 ターゲット 5、第 2 ターゲット 6 および真空チャンバー 7 を備えている。回転ドラム 4、第 1 ターゲット 5 および第 2 ターゲット 6 が真空チャンバー 7 の内部に配置されている。

#### 【0043】

真空チャンバー 7 の内部において、第 1 ターゲット 5 および第 2 ターゲット 6 は、それぞれ、回転ドラム 4 に向かい合っている。第 1 ターゲット 5 および第 2 ターゲット 6 は、回転ドラム 4 の周囲において、互いに異なる角度位置に配置されている。例えば、第 1 ターゲット 5 の位置と第 2 ターゲット 6 の位置との成す角度が 90 度から 180 度である。第 1 ターゲット 5 には、ターゲット材料としてシリコンが保持されている。第 2 ターゲット 6 には、ターゲット材料としてリチウムシリケート ( $\text{Li}_{4}\text{SiO}_4$ ) が保持されている。ターゲット材料のサイズは、例えば、100 mm × 300 mm である。第 1 ターゲット 5 に DC パルス電源 1 が接続されている。第 2 ターゲット 6 に周波数 13.56 MHz の RF 電源が接続されている。

#### 【0044】

回転ドラム 4 は、真空チャンバー 7 の内部に回転可能に支持されている。回転ドラム 4 の外周面に負極集電体 11 が巻き付けられている。回転ドラム 4 は、例えば、水冷式の回転

10

20

30

40

50

ドラムである。回転ドラム4を回転させながら、第1ターゲット5および第2ターゲット6のそれに通電してスパッタリング成膜を実施する。これにより、負極集電体11の上にシリコン層121とリチウムシリケート層122とが交互に形成される。

#### 【0045】

上記の構成によれば、負極201の作製は、シリコンを堆積させるための第1の堆積位置とリチウムシリケートを堆積させるための第2の堆積位置とを交互に通過するように負極集電体11を搬送することを含む。負極集電体11を搬送しながら、気相法によってリチウムおよびリチウムシリケートを負極集電体11に堆積させる。負極集電体11の搬送経路は周回経路であり、周回経路上に第1の堆積位置および第2の堆積位置が定められている。このような構成によれば、負極201を効率的に製造することができる。

10

#### 【0046】

シリコン層121の厚みは、第1ターゲット5による1回転あたりの堆積レートと回転ドラム4の回転数とから算出することができる。リチウムシリケート層122の厚みは、第2ターゲット6による1回転あたりの堆積レートと回転ドラム4の回転数とから算出することができる。負極活物質層12の厚みから、シリコン層121の厚みを減じることによって、リチウムシリケート層122の厚みを算出してもよい。負極活物質層12の厚みは、負極活物質層12の断面を電子顕微鏡で観察することによって測定されうる。シリコン層121の1層の厚みおよびリチウムシリケート層122の1層の厚みも負極活物質層12の断面を電子顕微鏡で観察することによって測定されうる。電子顕微鏡を用いて厚みを測定する場合、厚みは、任意の複数の位置（例えば、任意の3箇所）での測定値の平均であってもよい。シリコン層121の厚みおよびリチウムシリケート層122の厚みは、放電状態で測定された厚みでありうる。放電状態とは、充電によって負極活物質層12に吸収されたリチウムのほぼ全量が負極活物質層12から放出された状態を意味する。

20

#### 【0047】

シリコン層121およびリチウムシリケート層122の交互の積層構造も負極活物質層12の断面を電子顕微鏡で観察することによって確かめることができる。

#### 【0048】

負極活物質層12は、負極集電体11の厚み方向に延びる複数の柱状体によって構成されていてもよい。複数の柱状体は互いに分離されていてもよい。複数の柱状体のそれぞれが複数のシリコン層121および複数のリチウムシリケート層122を含む。このような構成によれば、充放電に伴う負極活物質層12の膨張および収縮を適度に抑制することができる。

30

#### 【0049】

電解質層202は、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質を含んでいてもよい。本開示の技術は、リチウム固体電池においても十分な効果を奏する。

#### 【0050】

電解質層202に含まれる固体電解質として、例えば、リチウムイオン伝導性を有する無機固体電解質が用いられる。無機固体電解質としては、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質などが用いられる。

40

#### 【0051】

電解質層202に含まれる固体電解質として、ハロゲン化物固体電解質を用いてもよい。

#### 【0052】

ハロゲン化物固体電解質は、例えば、下記の組成式(1)により表される。組成式(1)において、 $L_i$ 、 $M$ 、 $X$ および $R$ は、それぞれ独立して、0より大きい値である。 $M$ は、 $L_i$ 以外の金属元素および半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む。 $X$ は、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つを含む。

#### 【0053】

$L_i M X \cdots$  式(1)

#### 【0054】

半金属元素は、B、Si、Ge、As、Sb、およびTeを含む。金属元素は、水素を

50

除く周期表1族から12族に含まれる全ての元素、ならびに、B、Si、Ge、As、Sb、Te、C、N、P、O、S、およびSeを除く13族から16族に含まれる全ての元素を含む。すなわち、金属元素は、ハロゲン化合物と無機化合物を形成した際にカチオンとなりうる元素群である。

#### 【0055】

ハロゲン化物固体電解質として、 $\text{Li}_3\text{YX}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{MgX}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeX}_4$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_4$ 、 $\text{Li}_3(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})\text{X}_6$ などが用いられる。

#### 【0056】

以上の構成によれば、電池2000の出力密度を向上させることができる。また、電池2000の熱的安定性を向上させ、硫化水素などの有害ガスの発生を抑制することができる。

10

#### 【0057】

本開示において、式中の元素を「(Al, Ga, In)」のように表すとき、この表記は、括弧内の元素群より選択される少なくとも1種の元素を示す。すなわち、「(Al, Ga, In)」は、「Al、Ga、およびInからなる群より選択される少なくとも1種」と同義である。他の元素の場合でも同様である。ハロゲン化物固体電解質は、優れたイオン伝導性を示す。

#### 【0058】

組成式(1)において、Mは、Y(=イットリウム)を含んでいてもよい。すなわち、電解質層202に含まれるハロゲン化物固体電解質は、金属元素としてYを含んでいてもよい。

20

#### 【0059】

Yを含むハロゲン化物固体電解質は、下記の組成式(2)により表される化合物であつてもよい。

#### 【0060】



#### 【0061】

組成式(2)は、 $a + mb + 3c = 6$ 、かつ、 $c > 0$ を満たす。組成式(2)において、Mは、LiおよびY以外の金属元素ならびに半金属元素からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含む。mは、Mの価数である。Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1つを含む。Mは、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Sc、Al、Ga、Bi、Zr、Hf、Ti、Sn、Ta、およびNbからなる群より選択される少なくとも1つを含む。Yを含むハロゲン化物固体電解質として、具体的には、 $\text{Li}_3\text{YF}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{YC}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{YI}_6$ 、 $\text{Li}_3\text{YBrCl}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{Cl}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_5\text{Cl}$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_5\text{I}$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_3\text{I}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{YBrI}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{YCl}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{YCl}_3\text{I}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{YCl}_5\text{I}$ 、 $\text{Li}_3\text{YBr}_2\text{Cl}_2\text{I}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{YBrCl}_4\text{I}$ 、 $\text{Li}_{2.7}\text{Y}_{1.1}\text{Cl}_6$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Cl}_6$ 、 $\text{Li}_{2.5}\text{Y}_{0.3}\text{Zr}_{0.7}\text{Cl}_6$ などが用いられる。

30

#### 【0062】

以上の構成によれば、電池2000の出力密度をより向上させることができる。

40

#### 【0063】

電解質層202に含まれる固体電解質は、硫化物固体電解質を含んでいてもよい。

#### 【0064】

以上の構成によれば、還元安定性に優れる硫化物固体電解質を含むため、黒鉛または金属リチウムなどの低電位負極材料を用いることができ、電池2000のエネルギー密度を向上させることができる。

#### 【0065】

硫化物固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などが用いられる。これらに、 $\text{LiX}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{MO}_q$ 、 $\text{Li}_p\text{MO}_q$ などが添加されてもよい。ここで

50

、「 $\text{Li}_X$ 」における元素Xは、F、Cl、Br、およびIからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。「 $\text{MO}_q$ 」および「 $\text{Li}_p\text{MO}_q$ 」における元素Mは、P、Si、Ge、B、Al、Ga、In、Fe、およびZnからなる群より選択される少なくとも1種の元素である。「 $\text{MO}_q$ 」および「 $\text{Li}_p\text{MO}_q$ 」におけるpおよびqは、それぞれ独立な自然数である。

#### 【0066】

硫化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}$  -  $\text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}$  -  $\text{SiS}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}$  -  $\text{B}_2\text{S}_3$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}$  -  $\text{GeS}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}$  -  $\text{SiS}_2$  -  $\text{LiI}$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}$  -  $\text{SiS}_2$  -  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}$  -  $\text{Ge}_2\text{S}_2$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}$  -  $\text{GeS}_2$  -  $\text{P}_2\text{S}_5$ 系、 $\text{Li}_2\text{S}$  -  $\text{GeS}_2$  -  $\text{ZnS}$ 系などのリチウム含有硫化物が用いられる。10

#### 【0067】

電解質層202に含まれる固体電解質は、酸化物固体電解質、高分子固体電解質、および錯体水素化物固体電解質からなる群より選ばれる少なくとも1つを含んでいてもよい。

#### 【0068】

酸化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ およびその元素置換体を代表とするNASICON型固体電解質、(LaLi)TiO<sub>3</sub>系のペロブスカイト型固体電解質、 $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiGeO}_4$ およびその元素置換体を代表とするLISICON型固体電解質、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ およびその元素置換体を代表とするガーネット型固体電解質、 $\text{Li}_3\text{N}$ およびそのH置換体、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ およびそのN置換体、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ などのLi-B-O化合物を含むベース材料に $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ などの材料が添加されたガラスまたはガラスセラミックスなどが用いられる。20

#### 【0069】

酸化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{SiO}_2$ および $\text{Li}_2\text{O}$  -  $\text{SiO}_2$  -  $\text{P}_2\text{O}_5$ などのリチウム含有金属酸化物、 $\text{Li}_x\text{PyO}_{1-z}\text{N}_z$ などのリチウム含有金属窒化物、リン酸リチウム( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ )、リチウムチタン酸化物などのリチウム含有遷移金属酸化物などが用いられる。

#### 【0070】

酸化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)、(La, Li)TiO<sub>3</sub>(LLTO)などが用いられる。30

#### 【0071】

高分子固体電解質としては、例えば、高分子化合物と、リチウム塩との化合物が用いられる。高分子化合物はエチレンオキシド構造を有していてもよい。エチレンオキシド構造を有することで、高分子化合物はリチウム塩を多く含有することができるので、イオン伝導度をより高めることができる。リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiSbF}_6$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ などが使用される。リチウム塩として、これらから選択される1種のリチウム塩が単独で使用されてもよいし、これらから選択される2種以上のリチウム塩の混合物が使用されてもよい。40

#### 【0072】

錯体水素化物固体電解質としては、例えば、 $\text{LiBH}_4$  -  $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBH}_4$  -  $\text{P}_2\text{S}_5$ などが用いられる。

#### 【0073】

電解質層202は、上述した固体電解質の群から選択される1種の固体電解質のみを含んでいてもよく、上述した固体電解質の群から選択される2種以上の固体電解質を含んでいてもよい。複数の固体電解質は、互いに異なる組成を有する。例えば、電解質層202は、ハロゲン化物固体電解質と硫化物固体電解質とを含んでいてもよい。

#### 【0074】

電解質層202の厚みは、1μm以上かつ300μm以下であってもよい。電解質層250

02の厚みが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合には、負極201と正極203とが短絡しにくい。電解質層202の厚みが $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合には、電池2000の高出力での動作が可能となる。

#### 【0075】

本実施の形態の電池2000は、固体電池のみならず、電解液を用いた電池であってもよい。この場合、電解質層202として、樹脂多孔質膜、ゲル電解質膜などが使用される。

#### 【0076】

正極203は、正極集電体17および正極活物質層18を有する。正極集電体17と正極活物質層18とは互いに接している。正極集電体17と電解質層202との間に正極活物質層18が配置されている。正極203は、負極201の対極として電池2000の動作に寄与する。

10

#### 【0077】

正極203は、金属イオン（例えば、リチウムイオン）を吸蔵および放出する特性を有する材料を含んでもよく、例えば、正極活物質を含む。正極活物質として、例えば、金属複合酸化物、遷移金属フッ化物、ポリアニオノン材料、フッ素化ポリアニオノン材料、遷移金属硫化物、遷移金属オキシ硫化物、および遷移金属オキシ窒化物などが用いられる。特に、正極活物質として、リチウム含有遷移金属酸化物を用いた場合には、製造コストを安くでき、平均放電電圧を高めることができる。

#### 【0078】

正極203に含まれる正極活物質として選択される金属複合酸化物は、Liと、Mn、Co、Ni、およびAlからなる群より選択される少なくとも1種の元素とを含んでもよい。そのような材料としては、 $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ などが挙げられる。例えば、正極活物質は、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ であってもよい。

20

#### 【0079】

正極203は、固体電解質を含んでもよい。以上の構成によれば、正極203内部のリチウムイオン伝導性を高め、電池2000の高出力での動作が可能となる。正極203における固体電解質として、電解質層202に含まれた固体電解質として例示した材料を用いてもよい。

30

#### 【0080】

正極203に含まれる活物質の粒子のメジアン径は、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。活物質の粒子のメジアン径が $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合、活物質粒子と固体電解質とが、良好な分散状態を形成できる。これにより、電池2000の充電容量が向上する。活物質の粒子のメジアン径が $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合、活物質の粒子内のリチウムの拡散速度が十分に確保される。このため、電池2000の高出力での動作が可能となる。

#### 【0081】

活物質の粒子のメジアン径は、固体電解質の粒子のメジアン径よりも、大きくてもよい。これにより、活物質と固体電解質との良好な分散状態を形成できる。

40

#### 【0082】

正極203に含まれる、活物質と固体電解質の体積比率「 $v : 100 - v$ 」について、 $30 - v = 95$ が満たされてもよい。 $30 - v$ が満たされる場合、電池2000のエネルギー密度が十分に確保される。また、 $v = 95$ が満たされる場合、電池2000の高出力での動作が可能となる。

#### 【0083】

正極203の厚みは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上かつ $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であってもよい。正極203の厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上である場合には、電池2000のエネルギー密度が十分に確保される。正極203の厚みが $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下である場合には、電池2000の高出力での動作が可能となる。

50

**【 0 0 8 4 】**

負極 201 および正極 203 は、イオン伝導性を高める目的で、1種類以上の固体電解質を含んでもよい。固体電解質としては、電解質層 202 に含まれた固体電解質として例示した材料を用いてもよい。

**【 0 0 8 5 】**

負極 201 と電解質層 202 と正極 203 とのうちの少なくとも1つには、粒子同士の密着性を向上させる目的で、結着剤が含まれてもよい。結着剤は、電極を構成する材料の結着性を向上させるために、用いられる。結着剤としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルファン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロースなどが挙げられる。また、結着剤としては、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーカルオロアルキルビニルエーテル、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、エチレン、プロピレン、ペンタフルオロプロピレン、フルオロメチルビニルエーテル、アクリル酸、ヘキサジエンより選択された2種以上の材料の共重合体が用いられる。また、これらのうちから選択された2種以上が混合されて、結着剤として用いられてもよい。結着剤は、スチレンエチレンブチレンスチレンブロック共重合体 (S E B S) であってもよく、無水マイレン酸変性水添 S E B S であってもよい。

10

20

30

**【 0 0 8 6 】**

負極 201 と正極 203 との少なくとも1つは、電子導電性を高める目的で、導電助剤を含んでもよい。導電助剤としては、例えば、天然黒鉛または人造黒鉛のグラファイト類、アセチレンブラック、ケッテンブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維または金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウムなどの金属粉末類、酸化亜鉛またはチタン酸カリウムなどの導電性ウィスカーレー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの導電性高分子化合物などが用いられる。炭素導電助剤を用いた場合、低コスト化を図ることができる。

**【 0 0 8 7 】**

実施の形態における電池 2000 は、コイン型、円筒型、角型、シート型、ボタン型、扁平型、積層型などの種々の形状の電池として構成される。

**【 実施例 】****【 0 0 8 8 】**

以下、実施例および比較例を用いて、本開示の詳細が説明される。本開示は、以下の実施例に限定されない。

**【 0 0 8 9 】****1. 負極の作製****( 1 ) シリコン層とリチウムシリケート層とを含む負極**

負極集電体として、電解法で銅を析出させることにより表面が粗面化された C7025 合金圧延箔を用いた。粗面化前の圧延箔の厚みは  $18 \mu\text{m}$  であった。粗面化された後の圧延箔の厚みは、 $28 \mu\text{m}$  であった。レーザー顕微鏡により負極集電体の表面の算術平均粗さ R<sub>a</sub> を測定した。R<sub>a</sub> は、 $0.6 \mu\text{m}$  であった。

40

**【 0 0 9 0 】**

表面が粗面化された圧延箔を負極集電体として用いると、負極集電体と負極活性物質層との接触面積が増加する。これにより、充放電サイクル中において、負極集電体と複数の柱状体で構成された負極活性物質層との密着状態が良好に保たれる。

**【 0 0 9 1 】**

図 2 を参照して説明したスパッタリング装置を用いて、負極集電体の上にシリコンとリ

50

チウムシリケートとを交互に堆積させた。これにより、負極 a 1 および負極 a 2 を得た。  
負極集電体の上にシリコンのみを堆積させて負極 b 1 を得た。

## 【0092】

負極 a 1 、負極 a 2 および負極 b 1 の成膜条件を以下に示す。

## 【0093】

(スパッタリング成膜の条件)

圧力 : 0 . 2 P a

アルゴンガスの流量 : 7 0 s c c m ( Standard Cubic Centimeter per Minute )

回転ドラムの回転速度 : 1 0 r p m

成膜時間 : 3 3 4 m i n

D C パルス周波数 : 1 0 0 k H z

D C パルス幅 : 1 8 5 6 n s

D C パルス電力、R F 電力 : 表 1 に示す 3 条件

## 【0094】

## 【表 1】

	DCパルス電力 (W)	RF電力 (W)	活物質層の厚み (μm)	活物質量 (g/cm <sup>2</sup> )
負極a1 (Si+リチウムシリケート)	1000	300	6. 4	112
負極a2 (Si+リチウムシリケート)	1000	600	7. 2	127
負極b1(Si)	1000	0	6. 0	100

※活物質量は負極b1の活物質量を100として規格化した値

## 【0095】

(2) 酸素含有量が異なるシリコン負極

図 3 は、負極 c 1 から c 5 の作製に用いたスパッタリング装置 3 0 0 の構成図である。

図 3 に示すスパッタリング装置 3 0 0 を用いて、負極集電体の上に酸素含有量が異なるシリコン層が形成された負極 c 1 から c 5 を作製した。

## 【0096】

スパッタリング装置 3 0 0 は、円形ターゲット 3 0 1 、D C パルス電源 3 0 5 、回転ドラム 3 0 4 および真空チャンバ 3 0 7 を備えていた。円形ターゲット 3 0 1 には、ターゲット材料としてシリコンが保持されていた。D C パルス電源 3 0 5 は、円形ターゲット 3 0 1 に接続されていた。回転ドラム 3 0 4 は、例えば、7 0 0 m m の直径を有する水冷式の回転ドラムであった。回転ドラム 3 0 4 の外周面に負極集電体 3 1 1 が巻き付けられていた。

## 【0097】

回転ドラム 3 0 4 を回転させながらスパッタリング成膜を実施し、負極集電体 3 1 1 の上にシリコン層を形成した。成膜中に真空チャンバ内に酸素ガスを供給した。酸素ガスの流量を変えることにより、酸素含有量が異なる 5 種類の負極 c 1 から c 5 を作製した。負極 c 1 から c 5 の成膜条件を以下に示す。

## 【0098】

(スパッタリング成膜の条件)

圧力 : 0 . 2 P a

回転ドラムの回転速度 : 1 . 2 5 r p m

成膜時間 : 3 8 0 m i n

D C パルス周波数 : 1 0 0 k H z

D C パルス幅 : 1 6 9 6 n s

10

20

30

40

50

D C パルス電力 : 2 0 0 0 W

アルゴンガスの流量、酸素ガスの流量 : 表 2 に示す 5 条件

【 0 0 9 9 】

【表 2 】

	アルゴンガス流量 (sccm)	酸素ガス流量 (sccm)	活物質層の厚み (μm)	酸素含有量 (質量%)
負極c1	50	0	5.7	1
負極c2	48	5	6.2	10
負極c3	47	10	6.6	17
負極c4	43	20	7.3	29
負極c5	40	30	8.0	38

【 0 1 0 0 】

2 . 負極活物質の評価

( 1 ) 活物質層の厚み

各負極を作製する際、表面の一部をテープで覆ったシリコンウェーハの上にも負極活物質を成膜した。その後、テープを剥がし、テープで覆われていた領域と、覆われていなかつた領域との境界に形成された段差を段差計で測定することにより、負極活物質層の厚みを測定した。負極 a 1 、負極 a 2 および負極 b 1 の活物質層の厚みを表 1 に示す。負極 c 1 から c 5 の活物質層の厚みを表 2 に示す。

【 0 1 0 1 】

負極 b 1 の作製において、シリコン層の成膜中にスパッタリング装置の回転ドラムが 3 3 4 0 回転した。回転ドラムの 1 回転あたりに成膜されるシリコン層の厚みは 1 . 8 nm となる。負極 a 1 および負極 a 2 においても、回転ドラムの 1 回転あたりに同じ厚みのシリコン層が形成されていると考えられる。

【 0 1 0 2 】

( 2 ) リチウムシリケート層の厚みと組成

図 1 に示すスパッタリング装置を使用して、以下に示す条件で、S U S 箔の上にリチウムシリケート層を形成した。成膜時の R F 電力は、負極 a 1 および負極 a 2 の作製時のリチウムシリケート層の形成条件である 3 0 0 W ( 条件 1 ) および 6 0 0 W ( 条件 2 ) の 2 条件であった。

【 0 1 0 3 】

( スパッタリング成膜の条件 )

圧力 : 0 . 2 P a

アルゴンガスの流量 : 7 0 s c c m

回転ドラムの回転速度 : 1 0 r p m

成膜時間 : 4 2 0 m i n

R F 電力 : 表 3 に示す 2 条件

【 0 1 0 4 】

【表 3 】

	R F 電力(W)	厚み(μm)	Li/Siモル比	O/Siモル比
条件1	300	0.6	2	4
条件2	600	1.4	2	4

【 0 1 0 5 】

10

20

30

40

50

上述した活物質層の厚み測定と同じ方法でリチウムシリケート層の厚みを測定した。結果を表3に示す。

#### 【0106】

条件1および条件2でのリチウムシリケート層の成膜において、スパッタリング装置の回転ドラムが4200回転した。回転ドラムの1回転あたりに成膜されるリチウムシリケート層の厚みは、条件1で0.14nmであり、条件2で0.33nmである。

#### 【0107】

SUS箔上に形成したリチウムシリケート層におけるリチウムおよびシリコンの含有量をICP発光分析法(Thermo Fisher Scientific社製ICAP6300)で測定した。  
SUS箔上に形成したリチウムシリケート層における酸素含有量を不活性ガス融解法(LECO社製TC-436AR)で測定した。測定結果から、シリコンに対するリチウムのモル比(Li/Si)およびシリコンに対する酸素のモル比(O/Si)を算出した。結果を表3に示す。リチウムシリケート層は、条件1および条件2のいずれにおいても、ターゲット材の組成(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)からリチウムが1/2程度欠損した組成を有していた。

10

#### 【0108】

##### (3) 活物質層におけるリチウムシリケート含有量および酸素含有量

###### [リチウムシリケート含有量]

負極a1、負極a2および負極b1における単位面積あたりの活物質量を表1に示す。活物質量は、負極b1の値を100として規格化した値である。活物質量は、一定のサイズに切り出した負極および集電体を秤量して、負極と集電体との質量差から求めた。

20

#### 【0109】

負極a1および負極a2が負極b1と同じ量のシリコン層を有するとみなすと、負極a1および負極a2のリチウムシリケート含有量は、表1に示す活物質量の値から、それぞれ、12g/cm<sup>2</sup>および27g/cm<sup>2</sup>である。つまり、負極a1および負極a2のリチウムシリケート含有量は、それぞれ、負極活物質層の全体の11質量%および21質量%である。このとき、負極a1および負極a2における負極活物質層の全体のLi/Siモル比およびO/Siモル比は、表1に示す活物質量の値から、次のように見積もることができる。

30

#### 【0110】

- ・リチウムシリケート層の組成がLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>(ターゲット材の組成)

(負極a1)Li/Si比:0.11、O/Si比:0.11

(負極a2)Li/Si比:0.24、O/Si比:0.24

#### 【0111】

- ・リチウムシリケート層の組成がLi<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>(スパッタリング成膜後の組成)

(負極a1)Li/Si比:0.06、O/Si比:0.12

(負極a2)Li/Si比:0.13、O/Si比:0.27

#### 【0112】

###### [酸素含有量]

負極b1および負極c1からc5におけるシリコン層の酸素含有量を不活性ガス融解法(LECO社製RO-600)で測定した。負極c1からc5の測定結果を表2に示す。負極b1におけるシリコン層の酸素含有量は、1質量%であった。

40

#### 【0113】

##### 3. 充放電特性の評価

###### (1) 3極式電池

###### [電池の作製]

負極a1、負極a2、負極b1および負極c1からc5を作用極に用いて、8種類の3極式電池を作製した。

#### 【0114】

図4は、3極式電池の概略構成を示す断面図である。図4に示すように、3極式電池5

50

000は、作用極511、対極512、参照極513、2つのセパレーター514、電解液515および容器516を備えていた。作用極511、対極512および参照極513は、電解液515に浸漬されていた。参照極513、作用極511および対極512は、この順で並んでいた。2つのセパレーター514のうちの1つは、作用極511および対極512の間に位置していた。他のセパレーター514は、作用極511および参照極513の間に位置していた。容器516は、作用極511、対極512、参照極513、2つのセパレーター514および電解液515を収容していた。

#### 【0115】

作用極511は、次の方法で作製した。まず、負極を20mm×20mmの大きさに切断した。この負極にリード線を取り付け、真空下、110℃で2時間乾燥させた。リード線は、ニッケルでできていた。これにより、作用極511を得た。10

#### 【0116】

対極512および参照極513には、金属リチウムを用いた。セパレーター514は、ポリエチレンでできていた。電解液515は、エチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの混合溶媒と、ヘキサフルオロリン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)とを含んでいた。混合溶媒において、エチレンカーボネートおよびエチルメチルカーボネートの体積比は、3:7であった。電解液515におけるLiPF<sub>6</sub>の濃度は、1モル/リットルであった。容器516は、アルミラミネートフィルムでできていた。

#### 【0117】

##### 【充放電試験】

参照極を基準とした作用極の電位が0Vに達するまで3極式電池を室温かつ0.2mA/cm<sup>2</sup>の定電流で充電した後、作用極の電位が2Vに達するまで放電を行った。ここでは、作用極の還元を充電と定義し、作用極の酸化を放電と定義した。20

#### 【0118】

表4に、各電池の充電容量および充放電効率を示す。充電容量1は、単位面積あたりの充電容量である。充電容量2は、単位質量あたりの充電容量であって、負極b1を用いた電池の値を100として規格化した値である。充放電効率は、放電容量を充電容量で除した値(%)である。

#### 【0119】

##### 【表4】

	負極活物質	充電容量1 (mAh/cm <sup>2</sup> )	充電容量2 (mAh/g)	充放電効率 (%)
負極a1	シリコン+リチウムシリケート	4.9	85	95
負極a2	シリコン+リチウムシリケート	4.6	70	95
負極b1	シリコン	5.1	100	96
負極c1	シリコン	5.2	100	96
負極c2	シリコン+酸素	4.9	92	94
負極c3	シリコン+酸素	4.8	82	93
負極c4	シリコン+酸素	5.1	77	88
負極c5	シリコン+酸素	4.8	68	71

※充電容量2は負極b1の充電容量を100として規格化した値

#### 【0120】

表4に示すように、負極a1または負極a2を作用極として用いた電池の充放電効率は、負極c2からc5を作用極として用いた電池の充放電効率を上回った。負極a1または負極a2を作用極として用いた電池の充放電効率は、負極b1または負極c1を作用極と40

して用いた電池の充放電効率とほぼ同等であった。

#### 【0121】

図5は、表4に対応するグラフである。図5の横軸は表4の充電容量2を表す。図5の縦軸は表4の充放電効率を表す。図5に示す通り、負極c1から負極c5を作用極として用いた電池の充放電効率は、充電容量の減少に伴って、すなわち、酸素の比率の増大に伴って低下した。これに対し、負極a1または負極a2を作用極として用いた電池の充放電効率は、充電容量の減少、すなわち、リチウムシリケートの比率によらず、負極b1または負極c1を作用極として用いた電池と同等の値を示した。このことは、負極a1または負極a2を作用極として用いた電池が充電容量(mAh/g)と充放電効率(%)とのバランスに優れていることの証拠である。充電容量が少なければ少ないほど充電時の体積膨張を抑えることができる。そのため、本開示の技術によれば、充放電効率の低下を抑制しつつ、リチウムシリケートの添加比率を調節して負極の体積膨張を制御することが可能である。リチウムシリケートの添加以外の要因による容量密度の低下も抑制されうる。

10

#### 【0122】

##### (2) リチウム・インジウム合金を対極とした全固体電池の作製

負極a1、a2を作用極に用いて、リチウムイオンを伝導させる媒体を固体電解質とした2種類の全固体電池を作製した。

#### 【0123】

##### [固体電解質の作製]

$\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ とをモル比で $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 75 : 25$ となるように秤量し、乳鉢で粉碎および混合した。次に、遊星型ボールミルを用いて、510 rpmで10時間メカニカルミリング処理を行った。これにより、ガラス状態の硫化物固体電解質を得た。

20

#### 【0124】

##### [電池の作製]

まず、固体電解質80mgを秤量し、絶縁性シリンダーの中に入れた。絶縁性シリンダーの内径部の断面積は、 $0.7\text{ cm}^2$ であった。絶縁性シリンダー内の固体電解質を50MPaで加圧成型した。次に、絶縁性シリンダーの内径部と同じ大きさになるように、作用極を打ち抜いた。この作用極の活物質層が固体電解質と接するように、固体電解質の一方の表面の上に作用極を配置した。次に、600 MPaの圧力で、作用極および固体電解質を加圧成形することによって、作用極および固体電解質層からなる積層体を作製した。次に、積層体の固体電解質層の上に、対極として、金属インジウム、金属リチウムおよび金属インジウムをこの順に配置した。金属インジウムは、厚み $200\text{ }\mu\text{m}$ 、面積 $0.66\text{ cm}^2$ であった。金属リチウムは、厚み $300\text{ }\mu\text{m}$ 、面積 $0.58\text{ cm}^2$ であった。これにより、作用極、固体電解質層およびインジウム・リチウム・インジウム層の3層構造の積層体を作製した。

30

#### 【0125】

次に、3層構造の積層体の両端面をステンレス鋼製のピンで挟んだ。さらに、ボルトを用いて積層体に150 MPaの拘束圧力を加えた。これにより、作用極として負極a1またはa2を有し、かつ対極としてリチウム・インジウム合金層を有する全固体電池A1およびA2を得た。

40

#### 【0126】

##### [充放電試験]

電池A1およびA2について、室温にて、 $0.2\text{ mA/cm}^2$ の定電流で対極を基準とした作用極の電位が $-0.615\text{ V}$ に達するまで充電した後、 $1.4\text{ V}$ に達するまで放電を行った。

#### 【0127】

電池A1およびA2の充電容量および充放電効率を表5に示す。充電容量3は、負極a1または負極a2を作用極に用いた3極式電池の容量(表4に記載)を100として規格化した値である。

#### 【0128】

50

【表 5】

	負極	充電容量 (mAh/cm <sup>2</sup> )	充電容量3 (mAh/g)	充放電効率 (%)
電池A1	負極a1	4.9	107	94
電池A2	負極a2	4.6	106	99

※充電容量3は表4に記載の値を100として規格化した値

## 【0129】

10

表5に示すように、電池A1およびA2は、電解液を用いた3極式電池と同等の充電容量および充放電効率を示した。

## 【0130】

以上のように、負極a1および負極a2は、優れた充放電効率(初回)を達成でき、単位質量あたりの容量も高かった。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0131】

本開示の電池は、例えば、全固体二次電池として利用されうる。

20

30

40

50

## 【図面】

## 【図 1】

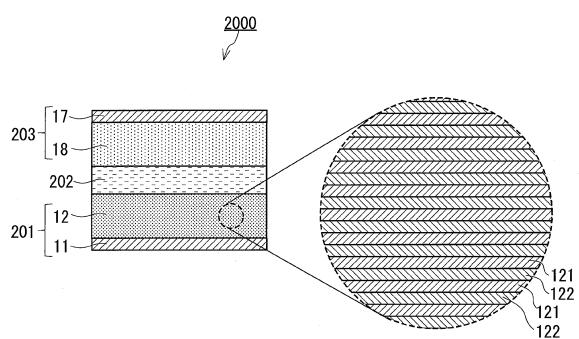


FIG.1

## 【図 2】

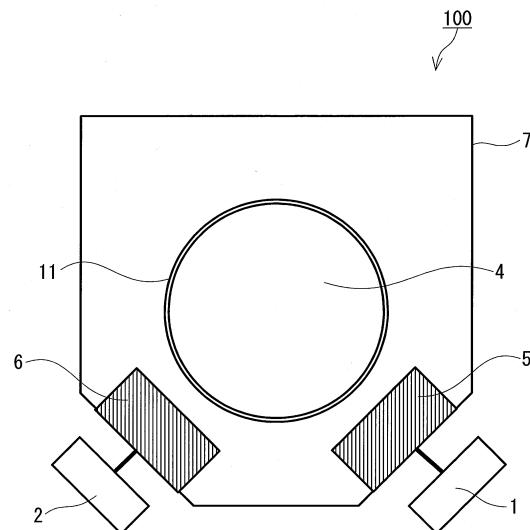


FIG.2

10

20

## 【図 3】

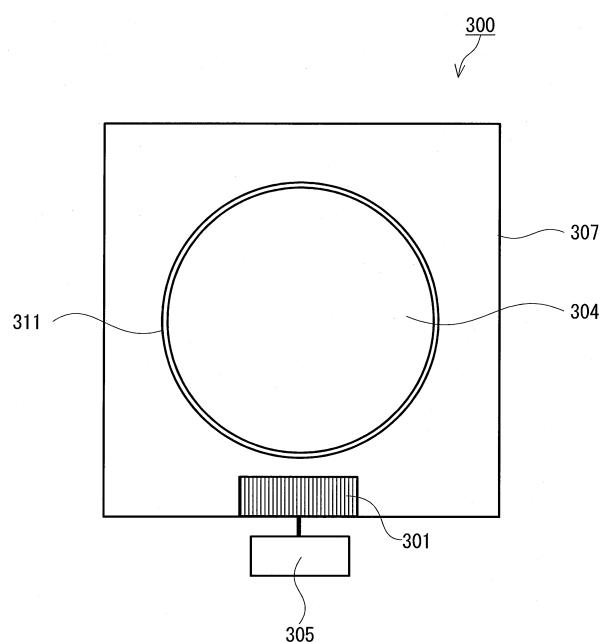


FIG.3

## 【図 4】

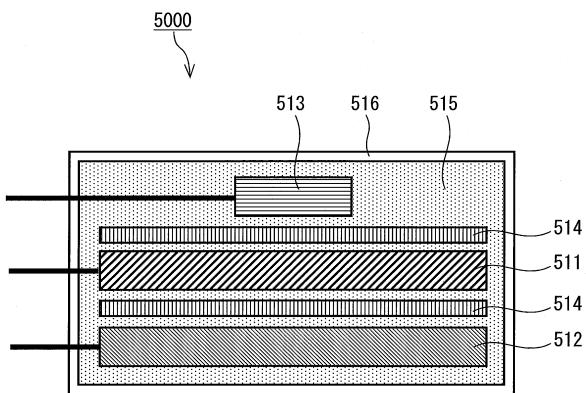


FIG.4

30

40

50

【図 5】

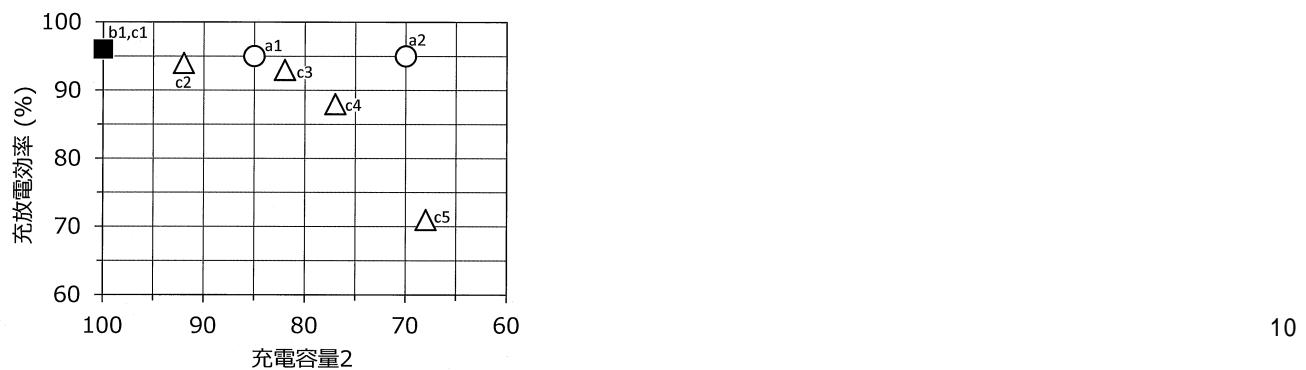


FIG.5

20

30

40

50

---

フロントページの続き

## (51)国際特許分類

H 01M	10/0565(2010.01)	F I	H 01M	10/0565
H 01M	4/1395(2010.01)		H 01M	4/1395

## (72)発明者 西山 誠司

大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックホールディングス株式会社内

## (72)発明者 峯谷 邦彦

大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックホールディングス株式会社内

## (72)発明者 松村 忠朗

大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックホールディングス株式会社内

## (72)発明者 伊東 裕介

大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニックホールディングス株式会社内

## 審査官 窪田 陸人

## (56)参考文献 国際公開第2011/132428 (WO, A1)

特開2006-196447 (JP, A)

特開2014-89949 (JP, A)

特開2016-29649 (JP, A)

国際公開第2019/107033 (WO, A1)

特開2015-153520 (JP, A)

特表2015-537346 (JP, A)

## (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 01M 4/00 - 4/62

H 01M 10/05 - 10/0587

J S T P l u s ( J D r e a m I I I )