

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年6月9日(09.06.2022)



(10) 国際公開番号

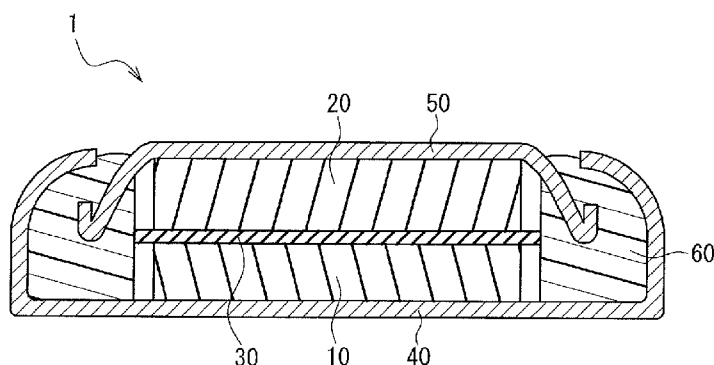
WO 2022/118928 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/058 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/044315
- (22) 国際出願日: 2021年12月2日(02.12.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-201014 2020年12月3日(03.12.2020) JP
- (71) 出願人: マクセル株式会社 (MAXELL, LTD.)
[JP/JP]; 〒6188525 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 Kyoto (JP).
- (72) 発明者: 関谷 智仁 (SEKIYA Tomohito). 片山 祐也 (KATAYAMA Yuya). 土江 宏典 (TSUCHIE Hironori).
- (74) 代理人: 特許業務法人池内アンドパートナーズ (IKEUCHI & PARTNERS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋1丁目8番30号 OAPタワー26階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: ALL-SOLID-STATE BATTERY SYSTEM

(54) 発明の名称: 全固体電池のシステム

[図1]



(57) Abstract: The present invention includes an all-solid-state battery and a charging device. The all-solid-state battery includes a positive electrode, a negative electrode, and a solid electrolyte layer interposed between the positive electrode and the negative electrode. The negative electrode contains a negative electrode active substance and a solid electrolyte. The negative electrode active substance contains a lithium titanium oxide and has a negative electrode discharge utilization rate X, which is calculated from the following equation and which is 134 mAh/g or less. Negative electrode discharge utilization rate $X = \text{Battery capacity } Q \text{ (mAh)} \div \text{Mass of negative electrode active substance in negative electrode (g)}$, where the battery capacity Q is the discharge capacity (mAh) when, after constant-current charging to the maximum charge voltage at 0.2 C, constant-voltage charging is performed until 0.002 C is achieved, and then discharge is performed at 0.002 C until 1 V is achieved.

[続葉有]



WO 2022/118928 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本願は、全固体電池と充電装置とを備え、前記全固体電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に介在する固体電解質層とを含み、前記負極は、負極活物質および固体電解質を含有し、前記負極活物質は、リチウムチタン酸化物を含有し、下記式から計算される負極放電利用率 X が、 134 mAh/g 以下である。負極放電利用率 $X = \text{電池容量} Q (\text{mAh}) \div \text{負極中の負極活物質の質量} (g)$ ただし、前記電池容量 Q は、充電上限電圧まで 0.2 C で定電流充電した後、 0.002 C になるまで定電圧充電し、その後、 0.002 C で 1 V になるまで放電したときの放電容量 (mAh) である。

明 細 書

発明の名称：全固体電池のシステム

技術分野

[0001] 本発明は、貯蔵後の放電容量特性に優れた全固体電池のシステムに関するものである。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、ノート型パーソナルコンピュータなどのポータブル電子機器の発達や、電気自動車の実用化などに伴い、小型・軽量で、かつ高容量・高エネルギー密度の二次電池が必要とされるようになってきている。

[0003] 現在、この要求に応え得るリチウム二次電池、特にリチウムイオン二次電池では、正極活物質にリチウム含有複合酸化物が用いられ、負極活物質に黒鉛などが用いられ、非水電解質として有機溶媒とリチウム塩とを含む有機電解液が用いられている。

[0004] そして、リチウムイオン二次電池の適用機器の更なる発達に伴って、リチウムイオン二次電池の更なる長寿命化・高容量化・高エネルギー密度化が求められていると共に、長寿命化・高容量化・高エネルギー密度化したリチウムイオン二次電池の信頼性も高く求められている。

[0005] しかし、リチウムイオン二次電池に用いられている有機電解液は、可燃性物質である有機溶媒を含んでいるため、電池に短絡などの異常事態が発生した際に、有機電解液が異常発熱する可能性がある。また、近年のリチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化および有機電解液中の有機溶媒量の増加傾向に伴い、より一層リチウムイオン二次電池の信頼性が求められている。

[0006] 以上のような状況において、有機溶媒を用いない全固体型のリチウム二次電池（全固体電池）が注目されている。全固体電池は、従来の有機溶媒系電解質に代えて、有機溶媒を用いない固体電解質の成形体を用いるものであり、固体電解質の異常発熱の虞がなく、高い安全性を備えている。

[0007] また、全固体電池は、高安全性だけではなく、高い信頼性、高い耐環境性

、長寿命であるため、社会の発展に寄与すると同時に安心、安全にも貢献しつづけることができるメンテナンスフリーの電池として期待されている。全固体電池の社会への提供により、国際連合が制定する持続可能な開発目標（SDGs）の17の目標のうち、目標12（持続可能な生産消費形態を確保する）、目標3（あらゆる年齢のすべての人々の健康的な生活を確保し、福祉を促進する）、目標7（すべての人々の、安価かつ信頼できる持続可能な近代的エネルギーへのアクセスを確保する）、目標11（包摂的で安全かつ強靱（レジリエント）で持続可能な都市および人間居住を実現する）の達成に貢献することができる。

[0008] 特許文献1には、正極層と、負極層と、前記正極層および前記負極層の間に形成された固体電解質層とを有する全固体電池において、正極容量に対する負極容量の容量比を特定の範囲にコントロールすることで初回放電容量が良好な全固体電池を提供することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2020-004685号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 現在、全固体電池においては、その適用分野が急速に拡大しており、例えば高温下に一定時間載置された後でも、十分に電池としての機能が発揮されることが求められる。

[0011] また、当該全固体電池を使用した全固体電池システムにおいても、全固体電池の能力が最大限使用できるようにすることが求められる。

[0012] 本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、貯蔵後の放電容量特性に優れた全固体電池のシステムを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の全固体電池のシステムは、全固体電池と充電装置とを含み、前記

全固体電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に介在する固体電解質層とを含み、前記負極は、負極活物質および固体電解質を含有し、前記負極活物質は、リチウムチタン酸化物を含有し、下記式から計算される負極放電利用率 X が、 134 mA h/g 以下であることを特徴とする。

負極放電利用率 $X = \text{電池容量 } Q (\text{mA h}) \div \text{負極中の負極活物質の質量 (g)}$

ただし、前記電池容量 Q は、充電上限電圧まで 0.2 C で定電流充電した後、 0.002 C になるまで定電圧充電し、その後、 0.002 C で 1 V になるまで放電したときの放電容量 (mA h) である。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、貯蔵後の放電容量特性に優れた全固体電池のシステムを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、本発明の全固体電池のシステムに用いる全固体電池の一例を模式的に表す断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] <全固体電池>

本発明の全固体電池のシステムに用いる全固体電池は、負極活物質および固体電解質を含有する負極と、正極と、前記負極と前記正極との間に介在する固体電解質層とを有している。

[0017] そして、本発明で使用する全固体電池においては、負極活物質としてリチウムチタン酸化物を使用している。全固体電池でリチウムチタン酸化物を負極活物質として用いる場合、充電中に負極電位がほぼフラットで推移するが、充電が進むとそこから負極電位が急激に低下する。その後、充電を続けると更に正極から負極へとリチウムイオンが移動するが、リチウムチタン酸化物自体においてリチウムイオンの受け入れが飽和状態に近くなり、その結果、リチウムチタン酸化物が高抵抗化する。

[0018] また、一般に、高温貯蔵を行うと電池そのものの抵抗が上昇する。リチウ

ムチタン酸化物が高抵抗化する領域まで充電するような設計にしていると充電時の負極側のリチウムイオン受け入れ性が低下し、更に高温貯蔵による抵抗上昇も相まって充電容量が低下する。その結果、高温貯蔵後の回復容量が低下してしまう。

[0019] そこで、全固体電池の負極放電利用率 X が、 134mAh/g 以下となるように調整し、負極活物質にリチウムチタン酸化物を用いた場合に充電末期に電位が下がるまで充電しない様にコントロールすることで、リチウムチタン酸化物が高抵抗化することを抑制できることを、本発明者らは見出した。

[0020] 本発明の全固体電池のシステムにおける負極放電利用率 X は、以下の式で表すことができる。

[0021] 負極放電利用率 $X = \text{電池容量 } Q (\text{mAh}) \div \text{負極中の負極活物質の質量 (g)}$

ただし、前記電池容量 Q は、充電上限電圧まで $0.2C$ で定電流充電した後、 $0.002C$ になるまで定電圧充電し、その後、 $0.002C$ で $1V$ になるまで放電したときの放電容量 (mAh) である。

[0022] 負極放電利用率は電池容量と負極活物質とで決まるので、それぞれを調整することでコントロールすることができる。例えば、電池内の正極活物質量および／または負極活物質量を調整する、正極活物質の種類を調整する、電池の充電の上限電圧を調整するなどの方法により、負極放電利用率をコントロールすることができる。

[0023] (負極)

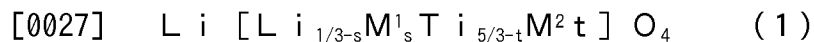
本発明における全固体電池の負極は、負極活物質および固体電解質を含有し、負極活物質としてリチウムチタン酸化物を含有する。負極は必要に応じて導電助剤などを含んでもよい。負極は、例えば溶媒を使用せずにこれらを混合して負極合剤を調製し、これをペレット状などに成形することで製造できる。また、前記のようにして得られた負極合剤の成形体を集電体と貼り合わせて負極としてもよい。

[0024] また、前記の負極合剤と溶媒とを混合して負極合剤含有組成物を調製し、

これを集電体や、負極と対向させる固体電解質層といった基材上に塗布し、乾燥した後にプレス処理を行うことで、負極合剤の成形体を形成してもよい。

[0025] 負極は、例えば、前記成形体のみからなる負極や、前記成形体と集電体とが一体化してなる構造の負極などが挙げられる。

[0026] リチウムチタン酸化物としては、例えば、下記一般組成式（1）で表されるものが挙げられる。



前記一般組成式（1）中、 M^1 は、Na、Mg、K、Ca、SrおよびBaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素で、 M^2 は、Al、V、Cr、Fe、Co、Ni、Zn、Ym、Zr、Nb、Mo、TaおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq s < 1/3$ 、 $0 \leq t < 5/3$ である。

[0028] すなわち、前記一般組成式（1）で表されるリチウムチタン酸化物においては、Liのサイトの一部が元素 M^1 で置換されていてもよい。ただし、前記一般組成式（1）において、元素 M^1 の比率を表すsは、 $1/3$ 未満であることが好ましい。前記一般組成式（1）で表されるリチウムチタン酸化物において、Liは元素 M^1 で置換されていなくてもよいため、元素 M^1 の比率を表すsは0でもよい。

[0029] また、前記一般組成式（1）で表されるリチウムチタン酸化物において、元素 M^2 はリチウムチタン酸化物の電子伝導性を高めるための成分であり、元素 M^2 の比率を表すtが、 $0 \leq t < 5/3$ である場合には、その電子伝導性向上効果を良好に確保することができる。

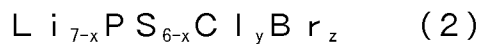
[0030] 負極活物質には、リチウムイオン二次電池などで使用されているリチウムチタン酸化物以外の負極活物質を、リチウムチタン酸化物とともに使用することもできる。ただし、負極活物質全量中のリチウムチタン酸化物以外の負極活物質の割合は、30質量%以下であることが好ましい。

[0031] 負極合剤における負極活物質の含有量は、全固体電池の出力特性を高め、

さらに、より高容量とする観点から、40質量%以上であり、45質量%以上であることが好ましく、また、60質量%以下であり、55質量%以下であることが好ましい。

[0032] 負極の固体電解質には、硫化物系固体電解質を使用するのが好ましい。硫化物系固体電解質は、全固体電池に使用可能な固体電解質の中でも特にイオン伝導性に優れており、負極のみならず、正極および固体電解質層にもこれを使用することで、電池の出力特性が向上する。

[0033] 負極の固体電解質には、一般組成式(2)で表される硫化物系固体電解質を使用することが特に好ましい。



ただし、前記一般組成式(2)中、 $x = y + z$ 、 $1.0 < x \leq 1.8$ 、 $0.1 \leq z / y \leq 10.0$ である。

[0034] 一般組成式(2)で表される固体電解質は、アルジロダイト型の硫化物系固体電解質と言われるものであり、全固体電池に使用可能な固体電解質の中でも特にイオン伝導性に優れており、電池の出力特性の向上に寄与することが出来る。また、負極のみならず、正極および固体電解質層にもこれを使用することで、電池の出力特性がさらに向上する。

[0035] アルジロダイト型の硫化物系固体電解質の場合、負極放電利用率Xが134mAh/gを超えると、負極の固体電解質が還元反応して高抵抗化しやすくなる。そのため、アルジロダイト型の硫化物系固体電解質の場合、負極放電利用率Xを134mAh/g以下とすることで、固体電解質の還元反応を抑えて高抵抗化を防ぐことができる。これにより、高温貯蔵後の回復容量の低下も防止することができる。

[0036] 負極には、硫化物系固体電解質のみを使用してもよいが、当該硫化物系固体電解質と共に他の固体電解質も使用することができる。当該硫化物系固体電解質と併用可能な固体電解質としては、水素化物系固体電解質、酸化物系固体電解質などが挙げられる。

[0037] 水素化物系固体電解質としては、例えば、 LiBH_4 、 LiB_2H_4 と下記のア

ルカリ金属化合物との固溶体（例えば、 LiBH_4 とアルカリ金属化合物とのモル比が1：1～20：1のもの）などが挙げられる。前記固溶体におけるアルカリ金属化合物としては、ハロゲン化リチウム（ LiI 、 LiBr 、 LiF 、 LiCl など）、ハロゲン化ルビジウム（ RbI 、 RbBr 、 RbF 、 RbCl など）、ハロゲン化セシウム（ CsI 、 CsBr 、 CsF 、 CsCl など）、リチウムアミド、ルビジウムアミドおよびセシウムアミドよりなる群から選択される少なくとも1種が挙げられる。

[0038] 酸化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiTi}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiGe}(\text{PO}_4)_3$ 、 LiLaTiO_3 などが挙げられる。

[0039] ただし、負極合剤に使用する固体電解質の全量中の、硫化物系固体電解質以外の固体電解質の割合は、30質量%以下とすることが好ましい。

[0040] 負極合剤における固体電解質の含有量は、全固体電池の出力特性をより高め、さらに、より高容量とする観点から、負極活物質の含有量を100質量部としたときに、50質量部以上であることが好ましく、60質量部以上であることがより好ましく、70質量部以上であることがさらに好ましく、また、130質量部以下であることが好ましく、120質量部以下であることがより好ましく、110質量部以下であることがさらに好ましい。

[0041] 負極の導電助剤には、カーボンブラックやグラフェンなどの炭素材料を使用することができる。特に、導電助剤としてグラフェンを用いた場合、固体電解質とグラフェンとの副反応が起こりにくく、高温貯蔵での回復容量維持率が高くなる。

[0042] グラフェンとは、具体的に次の性質を有する。グラフェンの平均粒子径は、負極合剤の電子伝導性を高めるために、 $4\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $6\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、イオン伝導を阻害しないために、 $15\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $12\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0043] 本明細書でいうグラフェンの平均粒子径は、粒度分布測定装置（日機装株式会社製のマイクロトラック粒度分布測定装置「HRA9320」など）を

用いて、粒度の小さい粒子から積分体積を求める場合の体積基準の積算分率における50%径の値 (D_{50}) を意味する。

- [0044] グラフェンのBET比表面積は、負極合剤の成形体の電子伝導性を高めるために、 $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $22\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることがより好ましく、また、負極合剤中で分散させやすくするために、 $35\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましく、 $32\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることがより好ましい。
- [0045] ここで、グラフェンのBET比表面積は、日本産業規格 (JIS) K6217に準じた、BET法によって求められる値であり、例えば、窒素吸着法による比表面積測定装置 (Moun tech社製の「Mac sorb HM model e-1201」) を用いて測定することができる。
- [0046] グラフェンの厚みは、負極合剤の電子伝導性を高めるために、 5 nm 以上であることが好ましく、また、加圧時の正極合剤の充填性を高めるために、 100 nm 以下であることが好ましく、 50 nm 以下であることがより好ましい。
- [0047] 負極合剤における導電助剤の含有量は、全固体電池の出力特性をより高め、さらに、より高容量とする観点から、負極活物質の含有量を100質量部としたときに、10質量部以上であることが好ましく、12質量部以上であることがより好ましく、15質量部以上であることがさらに好ましく、また、30質量部以下であることが好ましく、25質量部以下であることがより好ましく、22質量部以下であることがさらに好ましい。
- [0048] 負極合剤には、樹脂製のバインダは含有させなくてもよく、含有させてもよい。樹脂製のバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などのフッ素樹脂などが挙げられる。ただし、樹脂製のバインダは負極合剤中においても抵抗成分として作用するため、その量はできるだけ少ないことが望ましい。よって、負極合剤においては、樹脂製のバインダを含有させないか、含有させる場合にはその含有量を0.5質量%以下とすることが好ましい。負極合剤における樹脂製のバインダの含有量は0.3質量%以下であることがより好ましく、0質量%である (すなわち、樹脂製のバインダを含有さ

せない) ことがさらに好ましい。

[0049] 負極に集電体を用いる場合、その集電体としては、銅製やニッケル製の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタル、発泡メタル；カーボンシート；などを用いることができる。

[0050] 負極合剤の成形体は、例えば、負極活物質、固体電解質および導電助剤、さらには必要に応じて添加されるバインダなどを混合して調製した負極合剤を、加圧成形などによって圧縮することで形成することができる。

[0051] 集電体を有する負極の場合には、前記のような方法で形成した負極合剤の成形体を集電体と圧着するなどして貼り合わせることで製造することができる。

[0052] 負極合剤の成形体の厚み（集電体を有する負極の場合は、集電体の片面あたりの負極合剤の成形体の厚み。以下、同じ。）は、電池の高容量化の観点から、 $200\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。なお、電池の出力特性は、一般に正極や負極を薄くすることで向上しやすいが、本発明によれば、負極合剤の成形体が $200\mu\text{m}$ 以上と厚い場合においても、その出力特性を高めることが可能である。また、負極合剤の成形体の厚みは、通常、 $3000\mu\text{m}$ 以下である。

[0053] (正極)

全固体電池の正極は、正極活物質、固体電解質および導電助剤などを含む正極合剤の成形体を有するものであり、例えば、前記成形体のみからなる正極や、前記成形体と集電体とが一体化してなる構造の正極などが挙げられる。

[0054] 正極活物質は、従来から知られているリチウムイオン二次電池に用いられている正極活物質、すなわち、リチウム含有複合酸化物などのLiイオンを吸蔵・放出可能な活物質であれば特に制限はない。正極活物質の具体例としては、 $\text{LiM}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ （ただし、Mは、Li、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Sn、Sb、In、Nb、Mo、W、Y、RuおよびRhよりなる群から選択される少なくとも1

種の元素であり、 $0.01 \leq x \leq 0.5$) で表されるスピネル型リチウムマンガン複合酸化物、 $\text{Li}_x\text{Ni}_{(1-y-z)}\text{Mn}_y\text{M}_z\text{O}_{(2-k)}\text{F}_l$ (ただし、Mは、Co、Mg、Al、B、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Zr、Mo、Sn、Ca、SrおよびWよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0 \leq y < 0.5$ 、 $0 \leq z \leq 0.5$ 、 $k+l < 1$ 、 $-0.1 \leq k \leq 0.2$ 、 $0 \leq l \leq 0.1$) で表される層状化合物、 $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、Mは、Al、Mg、Ti、Zr、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Nb、Mo、Sn、SbおよびBaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$) で表されるリチウムコバルト複合酸化物、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ただし、Mは、Al、Mg、Ti、Zr、Fe、Co、Cu、Zn、Ga、Ge、Nb、Mo、Sn、SbおよびBaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$) で表されるリチウムニッケル複合酸化物、 $\text{LiM}_{1-x}\text{N}_x\text{PO}_4$ (ただし、Mは、Fe、MnおよびCoよりなる群から選択される少なくとも1種の元素で、Nは、Al、Mg、Ti、Zr、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、Nb、Mo、Sn、SbおよびBaよりなる群から選択される少なくとも1種の元素であり、 $0 \leq x \leq 0.5$) で表されるオリビン型複合酸化物などが挙げられ、これらのうちの1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0055] 中でも、リチウムコバルト酸化物を使用することが好ましい。リチウムコバルト酸化物は真密度が高く、作動電位が高いため、正極活物質として用いることで体積当たりのエネルギー密度を高くすることができる。また、正極合剤中の正極活物質の含有量は特定量とし、高容量で高出力なバランスのとれた全固体電池を得ることが出来る。

[0056] 正極活物質の平均粒子径は、 $1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $8 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、正極活物質は一次粒子でも一次粒子が凝集した二次粒子であってもよい。平均粒子径が前記範囲の正極活物質を使用すると、固体電解質との界面を多くとれるため、電池の負荷特性

がより向上する。

- [0057] 本明細書でいう正極活物質の平均粒子径は、粒度分布測定装置（日機装株式会社製のマイクロトラック粒度分布測定装置「HRA9320」など）を用いて、粒度分布の小さい粒子から積分体積を求める場合の体積基準の積算分率における50%径の値（ d_{50} ）を意味している。
- [0058] 正極合剤における正極活物質の含有量は、50質量%以上であり80質量%以下とすることが好ましい。この範囲であると、放電容量と膨張収縮とのバランスが良い全固体電池とすることができる。正極合剤における正極活物質の含有量は、60質量%以上であることがより好ましく、また、70質量%以下であることがより好ましい。
- [0059] 正極活物質は、その表面に、固体電解質との反応を抑制するための反応抑制層を有していることが好ましい。反応抑制層は、イオン伝導性を有し、正極活物質と固体電解質との反応を抑制できる材料で構成されていればよい。反応抑制層を構成し得る材料としては、例えば、Liと、Nb、P、B、Si、Ge、TiおよびZrよりなる群から選択される少なくとも1種の元素とを含む酸化物、より具体的には、 LiNbO_3 などのNb含有酸化物、 Li_3PO_4 、 Li_3BO_3 、 Li_4SiO_4 、 Li_4GeO_4 、 LiTiO_3 、 LiZrO_3 などが挙げられる。反応抑制層は、これらの酸化物のうちの1種のみを含有していてもよく、また、2種以上を含有していてもよく、さらに、これらの酸化物のうちの複数種が複合化合物を形成していてもよい。これらの酸化物の中でも、Nb含有酸化物を使用することが好ましく、 LiNbO_3 を使用することがより好ましい。
- [0060] 反応抑制層は、正極活物質：100質量部に対して0.1～1.0質量部で表面に存在することが好ましい。この範囲であれば正極活物質と固体電解質との反応を良好に抑制し、負荷特性の低下を防止することができる。
- [0061] 正極活物質の表面に反応抑制層を形成する方法としては、ゾルゲル法、メカノフュージョン法、CVD法、PVD法などが挙げられる。
- [0062] 正極の固体電解質には、負極に使用し得る固体電解質として先に例示した

ものと同じもののうちの1種または2種以上を使用することができる。電池特性をより優れたものとするためには、硫化物系固体電解質を含有させることが望ましい。特に、前述の一般組成式(2)で表されるアルジロナイト型の硫化物系固体電解質を用いることで、電池の出力特性を向上できる。

[0063] 正極には、硫化物系固体電解質のみを使用してもよいが、硫化物系固体電解質と共に他の固体電解質も使用することができる。硫化物系固体電解質と併用可能な固体電解質としては、負極に使用し得るものとして先に例示したのと同じ水素化物系固体電解質、酸化物系固体電解質などが挙げられる。ただし、正極合剤に使用する固体電解質の全量中の、硫化物系固体電解質以外の固体電解質の割合は、30質量%以下とすることが好ましい。

[0064] 正極合剤における固体電解質の含有量は、全固体電池の出力特性をより高め、さらに、より高容量とする観点から、全固体電池用正極の正極合剤の成形体において、15質量%以上であることが好ましく、20質量%以上であることがより好ましく、25質量%以上であることがさらに好ましく、また、45質量%以下であることが好ましく、40質量%以下であることがより好ましく、35質量%以下であることがさらに好ましい。

[0065] 正極の導電助剤には、カーボンブラックなどの炭素材料を使用することができる。中でも、導電助剤として繊維状カーボンと粒状カーボンとを併用することで、正極合剤の成形体内で良好な導電ネットワークを形成でき、これにより、正極合剤の成形体として電池の高容量化を図りつつ、優れた負荷特性の確保も可能である。

[0066] 全固体電池用正極の導電助剤として繊維状カーボンと粒状カーボンとを併用する時、使用する繊維状カーボンは、繊維長と繊維径(繊維の直径)との比が、20以上のものであることが好ましい。繊維状カーボンの繊維長は、3~600 μ mであることがより好ましく、また、繊維径は、1~300nmであることがさらに好ましい。

[0067] 本明細書でいう繊維状カーボンの繊維長および繊維径は、走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、カーボンを30000倍で観察した画像において、

輪郭が確認できる繊維を50個選択し、選択した繊維について二点間法で繊維長および繊維径を測定し、全繊維の平均値（数平均）を算出することで求められる値である。繊維状カーボンの具体例としては、気相成長炭素繊維、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブなどが挙げられる。繊維状カーボンには、前記例示のものの中の1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] 全固体電池用正極の導電助剤として繊維状カーボンと粒状カーボンとを併用する時の粒状カーボンは、一次粒子の状態で、最長径の長さ（L）と最短径の長さ（D）との比が、 $1 \sim 1.3$ のものであることが好ましい。また、粒状カーボンの平均粒子径は、 $10 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ であることが好ましい。

[0069] 本明細書でいう粒状カーボンの一次粒子の粒子径は、以下のようにして求められる値である。走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、カーボンを30000倍で観察した画像において、輪郭が確認できる粒子を50個選択し、選択した粒子について二点間法で最長径および最短径を測定する。そして、粒状カーボンの最長径は、測定した全最長径の平均値（数平均）であり、最短径は、測定した全最短径の平均値（数平均）である。また、粒状カーボンの平均粒子径は、前記のようにして求めた最長径（全最長径の平均値）である。

[0070] 粒状カーボンの具体例としては、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛）、グラフェン（単層グラフェン、多層グラフェン）などの高結晶性の炭素材料；カーボンブラックなどの低結晶性の炭素材料；などが挙げられる。

[0071] 全固体電池用正極の導電助剤として繊維状カーボンと粒状カーボンとを併用する時、粒状カーボンとしては、親水性部分を10質量%以上の割合で含むものを使用することが好ましい。親水性部分を10質量%以上の割合で含む粒状カーボンを使用することで、正極合剤の成形体の空隙率を低くして密度を大きくすることがより容易となる。また、後述するように、粒状カーボンは繊維状カーボンと複合体を形成していることがより好ましいが、親水性部分を10質量%以上の割合で含む粒状カーボンを使用することで、繊維状

カーボンとの複合体形成もより容易となる。

[0072] 繊維状カーボンは凝集しやすく、正極合剤の調製時に正極活物質などと混合しても解砕されずに凝集したままで存在することが多い。このような正極合剤を用いると、凝集した繊維状カーボンが嵩高いために、空隙が少なく密度が大きい正極合剤の成形体を形成し難くなる。よって、繊維状カーボンは粒状カーボンと複合化した複合体として使用することが好ましい。繊維状カーボンは粒状カーボンと複合体を形成していると、繊維状カーボンの表面に付着している粒状カーボンによって繊維状カーボンの凝集が抑制される。これにより、例えば空隙率が低く、密度が大きい正極合剤の成形体の形成が容易となる。

[0073] 繊維状カーボンと粒状カーボンとの複合体は、例えば、繊維状カーボンと粒状カーボンを乾式混合することによって得ることができる。

[0074] 全固体電池用正極における正極合剤の成形体において、繊維状カーボンと粒状カーボンとの割合は、繊維状カーボンの凝集をより良好に抑制する観点から、繊維状カーボン100質量部に対して、粒状カーボンが、10質量部以上であることが好ましく、30質量部以上であることがより好ましい。また、導電助剤全体の比表面積を制限して、正極合剤の成形体での硫化物系固体電解質の酸化をより良好に抑制する観点からは、繊維状カーボンと粒状カーボンとの割合は、繊維状カーボン100質量部に対して、粒状カーボンが、100質量部以下であることが好ましく、70質量部以下であることがより好ましい。

[0075] 全固体電池用正極の正極合剤の成形体において、導電助剤の総量は、1～10質量%であることが好ましい。

[0076] 正極合剤には、樹脂製のバインダは含有させなくてもよく、含有させてもよい。樹脂製のバインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）などのフッ素樹脂などが挙げられる。ただし、樹脂製のバインダは正極合剤中において抵抗成分として作用するため、その量はできるだけ少ないことが望ましい。よって、正極合剤においても、負極合剤と同様に、樹脂製のバインダ

を含有させないか、含有させる場合にはその含有量を0.5質量%以下とすることが好ましい。正極合剤における樹脂製のバインダの含有量は0.3質量%以下であることがより好ましく、0質量%である（すなわち、樹脂製のバインダを含有させない）ことがさらに好ましい。

[0077] 正極に集電体を使用する場合、その集電体としては、アルミニウムやステンレス鋼などの金属の箔、パンチングメタル、網、エキスパンドメタル、発泡メタル；カーボンシート；などを用いることができる。

[0078] 正極合剤の成形体は、例えば、正極活物質、固体電解質および導電助剤、さらには必要に応じて添加されるバインダなどを混合して調製した正極合剤を、加圧成形などによって圧縮することで形成することができる。

[0079] 集電体を有する正極の場合には、前記のような方法で形成した正極合剤の成形体を集電体と圧着するなどして貼り合わせることで製造することができる。

[0080] 正極合剤の成形体の厚み（集電体を有する正極の場合は、集電体の片面あたりの正極合剤の成形体の厚み。以下、同じ。）は、電池の高容量化の観点から、200 μm 以上であることが好ましい。また、正極合剤の成形体の厚みは、通常、2000 μm 以下である。

[0081] （固体電解質層）

全固体電池の固体電解質層における固体電解質にも、硫化物系固体電解質を使用するのが好ましい。硫化物系固体電解質は、全固体電池に使用可能な固体電解質の中でも特にイオン伝導性に優れており、前記の通り、固体電解質層のみならず、正極および負極にもこれを使用することで、電池の出力特性が向上する。

[0082] 硫化物系固体電解質には、負極に使用し得る固体電解質として先に例示したのと同じものを使用することがより好ましい。固体電解質層には、硫化物系固体電解質のみを使用してもよいが、硫化物系固体電解質と共に他の固体電解質も使用することができる。硫化物系固体電解質と併用可能な固体電解質としては、負極に使用し得るものとして先に例示したのと同じ水素化

物系固体電解質、酸化物系固体電解質などが挙げられる。

[0083] ただし、固体電解質層に使用する固体電解質の全量中の、硫化物系固体電解質以外の固体電解質の割合は、30質量%以下とすることが好ましい。

[0084] 固体電解質層は、固体電解質を溶媒に分散させて調製した固体電解質層形成用組成物を基材や正極、負極の上に塗布して乾燥し、必要に応じてプレス処理などの加圧成形を行うことで形成することができる。

[0085] 固体電解質層形成用組成物に使用する溶媒は、固体電解質を劣化させ難いものを選択することが好ましい。特に、硫化物系固体電解質や水素化物系固体電解質は、微量の水分によって化学反応を起こすため、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、デカリン、トルエン、キシレンなどの炭化水素溶媒に代表される非極性非プロトン性溶媒を使用することが好ましい。特に、含有水分量を0.001質量%（10ppm）以下とした超脱水溶媒を使用することがより好ましい。また、三井・デュポンフロロケミカル社製の「バートレル（登録商標）」、日本ゼオン社製の「ゼオローラ（登録商標）」、住友3M社製の「ノベック（登録商標）」などのフッ素系溶媒、並びに、ジクロロメタン、ジエチルエーテルなどの非水系有機溶媒を使用することもできる。

[0086] 固体電解質層の厚みは、15～300 μ mであることが好ましい。

[0087] （電極体）

正極と負極とは、固体電解質層を介して積層した積層電極体や、さらにこの積層電極体を巻回した巻回電極体の形態で、電池に用いることができる。なお、電極体を形成するに際しては、正極と負極と固体電解質層とを積層した状態で加圧成形することが、電極体の機械的強度を高める観点から好ましい。

[0088] （電池の形態）

本発明の全固体電池の一例を模式的に表す断面図を図1に示す。図1に示す全固体電池1は、外装缶40と、封口缶50と、これらの間に介在する樹脂製のガスケット60で形成された外装体内に、正極10、負極20、およ

び正極10と負極20との間に介在する固体電解質層30が封入されている。

[0089] 封口缶50は、外装缶40の開口部にガスケット60を介して嵌合しており、外装缶40の開口端部が内方に締め付けられ、これによりガスケット60が封口缶50に当接することで、外装缶40の開口部が封口されて電池内部が密閉構造となっている。

[0090] 外装缶および封口缶にはステンレス鋼製のものなどが使用できる。また、ガスケットの素材には、ポリプロピレン、ナイロンなどを使用できるほか、電池の用途との関係で耐熱性が要求される場合には、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルコキシエチレン共重合体(PFA)などのフッ素樹脂；ポリフェニレンエーテル(PEE)；ポリスルフォン(PSF)；ポリアリレート(PAR)；ポリエーテルスルフォン(PES)；ポリフェニレンスルフィド(PPS)；ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)などの融点が240℃を超える耐熱樹脂を使用することもできる。また、電池が耐熱性を要求される用途に適用される場合、その封口には、ガラスハーメチックシールを利用することもできる。

[0091] 全固体電池の形態は、図1に示すような、外装缶と封口缶とガスケットとで構成された外装体を有するもの、すなわち、一般にコイン形電池やボタン形電池と称される形態のものに限定されず、例えば、樹脂フィルムや金属-樹脂ラミネートフィルムで構成された外装体を有するものや、金属製で有底筒形(円筒形や角筒形)の外装缶と、その開口部を封止する封止構造とを有する外装体を有するものであってもよい。

[0092] 本発明の全固体電池は、従来から知られている二次電池と同様の用途に適用し得るが、有機電解液に代えて固体電解質を有していることから耐熱性に優れており、高温に曝されるような用途に好ましく使用することができる。

[0093] <全固体電池のシステム>

本発明の全固体電池のシステムは、本発明の全固体電池と充電装置とを備えており、前記全固体電池に対し、前記充電装置により加えられる電圧の上

限が決まり、電池容量が決まる。本発明における電池容量は、充電上限電圧まで0.2Cで定電流充電した後、0.002Cになるまで定電圧充電し、その後、0.002Cで1Vになるまで放電したときの放電容量を指す。

[0094] 本発明の全固体電池のシステムは、2.8Vの電圧を上限とする充電を行うことが好ましい。これによりかかるシステムに使用する全固体電池が良好な出力特性を発揮することができる。本発明の全固体電池のシステムに係る充電装置については、終止電圧を2.8V以下とする条件で全固体電池の充電を実施可能なものが好ましく、従来から知られている全固体電池用の充電装置、例えば、定電流充電後に定電圧充電を行うことのできる充電装置や、パルス充電を行うことのできる充電装置などを使用することができる。また、上記充電装置として、放電機能を備えた充放電装置（電池を充電および放電させるための装置）を用いてもよい。

[0095] 本発明の全固体電池のシステムは、従来から知られている二次電池や二次電池のシステムと同様の用途に適用し得るが、有機電解液に代えて固体電解質を有していることから耐熱性に優れており、高温に曝されるような用途に好ましく使用することができる。

実施例

[0096] 以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は本発明を制限するものではない。

[0097] （実施例1）

<導電助剤の作製>

カーボンナノチューブ〔昭和電工社製「VGCF（商品名）」：繊維長と繊維径との比が30以上の繊維状カーボン〕と、一次粒子の平均粒子径が200nmである粒状カーボンとを、遊星ボールミルを用いて、質量比で2：1の割合で60分間乾式混合して、繊維状カーボンと粒状カーボンとの複合体を得た。

[0098] <正極合剤の作製>

平均粒子径5 μ mで表面にLiNbO₃からなる層を有するLiCo_{0.98}Al₀

$._{01}Mg_{0.01}O_2$ （正極活物質）と、平均粒子径が $3\mu m$ のアルジロナイト型構造を有する硫化物固体電解質（ $Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$ ）と、前記繊維状カーボンと粒状カーボンとの複合体（導電助剤）とを、質量比で65 : 31 : 4の割合で混合して、正極合剤を調製した。なお、 $LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$ の表面の $LiNbO_3$ からなる層の量は、 $LiCo_{0.98}Al_{0.01}Mg_{0.01}O_2$: 100質量部に対して0.5質量部であった。

[0099] <負極合剤の作製>

平均粒子径 $7\mu m$ のリチウムチタン酸化物（ $Li_4Ti_5O_{12}$ 、負極活物質）と前記硫化物固体電解質（ $Li_{5.4}PS_{4.4}Cl_{0.8}Br_{0.8}$ ）と導電助剤であるカーボンナノチューブ〔昭和電工社製「VGCF」（商品名）〕とを質量比で50 : 41 : 9の割合で混合し、よく混練して負極合剤を調製した。

[0100] <積層電極体の作製>

次に、前記正極合剤 : 73mgを粉末成形金型に入れ、プレス機を用いていったん100MPa（1ton・f/cm²）の圧力で加圧成形を行った。成形された正極合剤の上に、正極合剤に使用したのと同じ硫化物固体電解質の粉末15mgを投入し、プレス機を用いていったん100MPa（1ton・f/cm²）の圧力で加圧成形を行った。さらに、成形された硫化物固体電解質の上に、前記負極合剤 : 100mgを投入し、3つの層の積層体を形成した後、プレス機を用いて1000MPa（10ton・f/cm²）の圧力で加圧成形を行い、正極／固体電解質層／負極よりなる積層電極体を作製した。

[0101] <全固体電池の作製およびシステムの構築>

住友電工株式会社製の銅製発泡基材〔銅製の「セルメット（商品名）」、厚み : 1mm、空孔率 : 97%〕を6mmφの大きさに打ち抜き、ポリプロピレン製の環状ガスケットをはめ込んだステンレス鋼製の封口缶の内底面上に配置し、その上に前記正極／固体電解質層／負極の積層電極体を負極が前記基材側となるようにして重ね、さらに、前記と同じ大きさに打ち抜いた住友電工株式会社製のアルミニウム製発泡基材〔アルミニウム製の「セルメッ

ト（商品名）」、厚み：1 mm、空孔率：97%]を前記積層電極体の正極の上に載せた後、ステンレス鋼製の外装缶をかぶせて、外装缶の開口端部を内方にかしめて封止を行うことにより、扁平形全固体電池を作製した。この扁平型全固体電池について充放電装置と組み合わせて、充電上限電圧を2.6 Vとする全固体電池のシステムを構成した。

[0102] （実施例2）

合剤量を正極合剤：75 mg、負極合剤：98 mgに変更した以外は実施例1と同様にして積層電極体を作製した。この積層電極体を用いた以外は実施例1と同様にして扁平型全固体電池を作製した。この扁平型全固体電池を使用して実施例1と同様にして全固体電池のシステムを構築した。

[0103] （実施例3）

合剤量を正極合剤：63 mg、負極合剤：107 mgに変更した以外は実施例1と同様にして積層電極体を作製した。この積層電極体を用いた以外は実施例1と同様にして扁平型全固体電池を作製した。この扁平型全固体電池について充放電装置と組み合わせて、充電上限電圧を2.8 Vとする全固体電池のシステムを構築した。

[0104] （実施例4）

正極活物質を平均粒子径5 μmで表面にLiNbO₃からなる層を有するLiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂に変更した以外は実施例1と同様にして、正極合剤を調製した。この正極合剤69 mgを用いた以外は実施例1と同様にして積層電極体を作製した。この積層電極体を用いた以外は実施例1と同様にして扁平型全固体電池を作製した。この扁平型全固体電池を使用して実施例1と同様にして全固体電池のシステムを構築した。

[0105] （実施例5）

正極活物質を平均粒子径5 μmで表面にLiNbO₃からなる層を有するLiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂に変更した以外は実施例1と同様にして、正極合剤を調製した。この正極合剤67 mgを用い、実施例1の負極合剤量を102 mgに変更した以外は実施例1と同様にして積層電極体を作製した。この電極

積層体を用いた以外は実施例1と同様にして扁平型全固体電池を作製した。この扁平型全固体電池を使用して実施例1と同様にして全固体電池のシステムを構築した。

[0106] (実施例6)

正極活物質を平均粒子径 $5\ \mu\text{m}$ で表面に LiNbO_3 からなる層を有する $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ に変更した以外は実施例1と同様にして、正極合剤を調製した。この正極合剤 $59\ \text{mg}$ を用い、実施例1の負極合剤量を $109\ \text{mg}$ に変更した以外は実施例1と同様にして積層電極体を作製した。この積層電極体を用いた以外は実施例1と同様にして扁平型全固体電池を作製した。この扁平型全固体電池を使用して実施例1と同様にして全固体電池のシステムを構築した。

[0107] (実施例7)

実施例1と同じ正極活物質、硫化物固体電解質、導電助剤を用い、その混合比を質量比で $70:27:3$ に変更した以外は実施例1と同様にして正極合剤を調製した。この正極合剤 $71\ \text{mg}$ を用い、実施例1の負極合剤量を $102\ \text{mg}$ に変更した以外は実施例1と同様にして積層電極体を作製した。この積層電極体を用いた以外は実施例1と同様にして扁平型全固体電池を作製した。この扁平型全固体電池を使用して実施例1と同様にして全固体電池のシステムを構築した。

[0108] (実施例8)

合剤量を正極合剤： $67\ \text{mg}$ 、負極合剤： $88\ \text{mg}$ に変更し、加圧成形条件を $5\ \text{ton}\cdot\text{f}/\text{cm}^2$ とした以外は実施例1と同様にして積層電極体を作製した。この積層電極体を用いた以外は実施例1と同様にして扁平型全固体電池を作製した。この扁平型全固体電池を使用して実施例1と同様にして全固体電池のシステムを構築した。

[0109] (実施例9)

合剤量を正極合剤： $61\ \text{mg}$ 、負極合剤： $108\ \text{mg}$ に変更した以外は実施例1と同様にして積層電極体を作製した。この積層電極体を用いた以外は

実施例 1 と同様にして扁平型全固体電池を作製した。この扁平型全固体電池について充放電装置と組み合わせて、充電上限電圧を 2.9 V とする全固体電池のシステムを構築した。

[0110] (比較例 1)

合剤量を正極合剤：76 mg、負極合剤：98 mg に変更した以外は実施例 1 と同様にして積層電極体を作製した。この積層電極体を用いた以外は実施例 1 と同様にして扁平型全固体電池を作製した。この扁平型全固体電池を使用して実施例 1 と同様にして全固体電池システムを構築した。

[0111] 実施例および比較例の全固体電池のシステムについて、下記の方法で負極放電利用率、および回復容量維持率の測定を行った。

[0112] <負極放電利用率>

まず、実施例および比較例の各全固体電池のシステムについて、0.2 C の電流値で電圧がそれぞれの全固体電池のシステムにおける充電上限電圧になるまで定電流充電し、続いて電流値が 0.002 C になるまで定電圧充電を行い、その後、0.002 C の電流値で電圧が 1 V になるまで放電させた。そのときの放電容量を電池容量 Q とした。

[0113] 次に、下記式のとおり、電池容量 Q (mAh) を、各全固体電池のシステムの全固体電池の負極中の負極活物質の質量 (g) で除して負極放電利用率 X を算出した。

負極放電利用率 X = 電池容量 Q (mAh) ÷ 負極中の負極活物質の質量 (g)

[0114] <回復容量維持率>

実施例および比較例の各全固体電池のシステムについて、0.2 C の電流値で電圧がそれぞれの全固体電池のシステムにおける充電上限電圧になるまで定電流充電し、続いて電流値が 0.002 C になるまで定電圧充電を行い、その後、0.002 C の電流値で電圧が 1 V になるまで放電させて、そのときの放電容量 (初期容量) を測定した。

[0115] 実施例および比較例の各全固体電池のシステムについて、初期容量測定時

と同じ条件で定電流充電および定電圧充電を行い、その後それぞれの全固体電池のシステムに使われる全固体電池を、恒温槽で85℃、24時間貯蔵した。

[0116] 貯蔵後の全固体電池について、0.002Cの電流値で電圧が1Vになるまで放電させて、その後初期容量測定時と同じ条件で定電流充電および定電圧充電を行い、0.002Cの電流値で電圧が1Vになるまで放電させて、貯蔵後の放電容量を測定した。

[0117] そして、各電池について、貯蔵後の放電容量を初期容量で除した値を百分率で表して回復容量維持率を求め、出力特性を評価した。

[0118] それぞれの評価結果を表1に示す。

[0119] [表1]

	充電上限電圧 (V)	負極放電利用率 (mAh/g)	回復容量維持率 (%)
実施例1	2.6	126.4	94
実施例2	2.6	132.5	90
実施例3	2.8	126.8	91
実施例4	2.6	126.7	95
実施例5	2.6	126.8	94
実施例6	2.6	126.7	92
実施例7	2.6	126.3	94
実施例8	2.6	124.7	94
実施例9	2.9	126.9	90
比較例1	2.6	134.3	89

[0120] 表1に示す通り、負極活物質としてリチウムチタン酸化物を含有し、負極放電利用率が134mAh/g以下となるよう種々の手段で調整することで、高温貯蔵後の回復容量維持率を高く出来ることがわかる。

[0121] 本願は、その趣旨を逸脱しない範囲で、上記以外の形態としても実施が可能である。本願に開示された実施形態は一例であって、これらに限定はされない。本願の範囲は、上述の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれるものである。

符号の説明

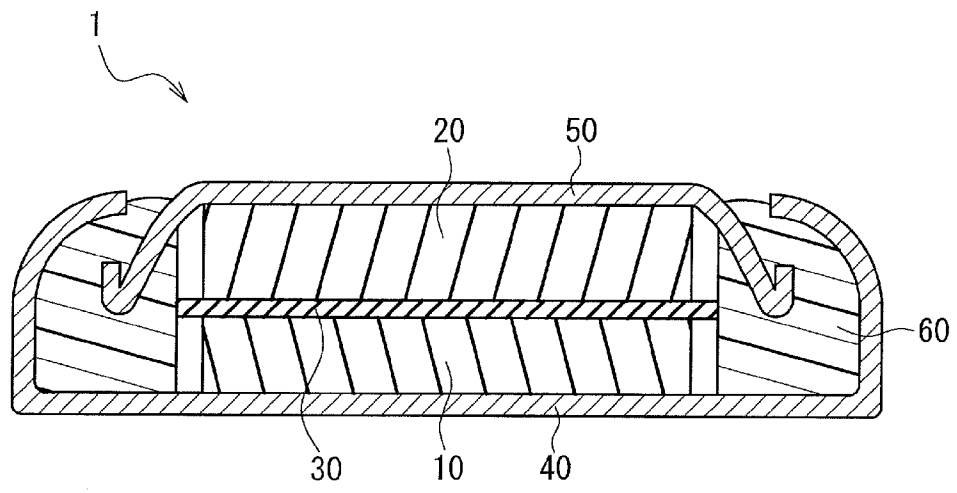
[0122]	1	全固体電池
	10	正極
	20	負極
	30	固体電解質層
	40	外装缶
	50	封口缶
	60	ガスケット

請求の範囲

- [請求項1] 全固体電池と充電装置とを含む全固体電池のシステムであって、
前記全固体電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に
介在する固体電解質層とを含み、
前記負極は、負極活物質および固体電解質を含有し、
前記負極活物質は、リチウムチタン酸化物を含有し、
下記式から計算される負極放電利用率 X が、 134 mA h/g 以下
であることを特徴とする全固体電池のシステム。
$$\text{負極放電利用率 } X = \text{電池容量 } Q (\text{mA h}) \div \text{負極中の負極活物質の質量 (g)}$$

ただし、前記電池容量 Q は、充電上限電圧まで 0.2 C で定電流充
電した後、 0.002 C になるまで定電圧充電し、その後、 0.002 C
で 1 V になるまで放電したときの放電容量 (mA h) である。
- [請求項2] 前記全固体電池に対し、 2.8 V の電圧を上限とする充電を行う請
求項1に記載の全固体電池のシステム。
- [請求項3] 前記正極は、正極活物質および固体電解質を含有し、
前記正極活物質は、リチウム含有複合酸化物である請求項1または
2に記載の全固体電池のシステム。
- [請求項4] 前記正極活物質は、リチウムコバルト酸化物である請求項1または
2に記載の全固体電池のシステム。
- [請求項5] 前記固体電解質層は、固体電解質を含有し、
前記固体電解質は、硫化物系固体電解質である請求項1～4のい
ずれかに記載の全固体電池のシステム。
- [請求項6] 前記硫化物系固体電解質は、アルジロダイト型の硫化物系固体電
解質である請求項5に記載の全固体電池のシステム。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/044315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/485</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/058</i> (2010.01)i FI: H01M4/131; H01M4/62 Z; H01M10/0562; H01M10/0525; H01M10/058; H01M4/525; H01M4/485		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/131; H01M4/485; H01M4/525; H01M4/62; H01M10/0525; H01M10/0562; H01M10/058		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-185141 A (KYOCERA CORP) 06 July 2001 (2001-07-06) paragraphs [0026]-[0054], [0061], fig. 2	1-4 5-6
A	JP 2012-74352 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD) 12 April 2012 (2012-04-12)	1-6
A	JP 2017-152146 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 31 August 2017 (2017-08-31)	1-6
P, X	JP 2021-163553 A (MAXELL HOLDINGS LTD) 11 October 2021 (2021-10-11) claims, paragraphs [0099]-[0121]	1-6
P, X	JP 2021-34328 A (MAXELL HOLDINGS LTD) 01 March 2021 (2021-03-01) claims, paragraphs [0074]-[0088]	1-6
P, X	JP 2021-34326 A (MAXELL HOLDINGS LTD) 01 March 2021 (2021-03-01) claims, paragraphs [0087]-[0107]	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 13 January 2022		Date of mailing of the international search report 25 January 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2021/044315

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-185141 A	06 July 2001	(Family: none)	
JP 2012-74352 A	12 April 2012	JP 2015-99785 A	
JP 2017-152146 A	31 August 2017	WO 2017/145657 A1	
JP 2021-163553 A	11 October 2021	(Family: none)	
JP 2021-34328 A	01 March 2021	(Family: none)	
JP 2021-34326 A	01 March 2021	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i FI: H01M4/131; H01M4/62 Z; H01M10/0562; H01M10/0525; H01M10/058; H01M4/525; H01M4/485</p>																																			
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M4/131; H01M4/485; H01M4/525; H01M4/62; H01M10/0525; H01M10/0562; H01M10/058</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																									
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																																		
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																																		
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																																		
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																																		
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2001-185141 A（京セラ株式会社）06.07.2001（2001 - 07 - 06） 段落0026-0054, 0061、図2</td> <td>1-4 5-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-74352 A（出光興産株式会社）12.04.2012（2012 - 04 - 12）</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-152146 A（凸版印刷株式会社）31.08.2017（2017 - 08 - 31）</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2021-163553 A（マクセルホールディングス株式会社）11.10.2021（2021 - 10 - 11） 特許請求の範囲、段落0099-0121</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2021-34328 A（マクセルホールディングス株式会社）01.03.2021（2021 - 03 - 01） 特許請求の範囲、段落0074-0088</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2021-34326 A（マクセルホールディングス株式会社）01.03.2021（2021 - 03 - 01） 特許請求の範囲、段落0087-0107</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X A	JP 2001-185141 A（京セラ株式会社）06.07.2001（2001 - 07 - 06） 段落0026-0054, 0061、図2	1-4 5-6	A	JP 2012-74352 A（出光興産株式会社）12.04.2012（2012 - 04 - 12）	1-6	A	JP 2017-152146 A（凸版印刷株式会社）31.08.2017（2017 - 08 - 31）	1-6	P, X	JP 2021-163553 A（マクセルホールディングス株式会社）11.10.2021（2021 - 10 - 11） 特許請求の範囲、段落0099-0121	1-6	P, X	JP 2021-34328 A（マクセルホールディングス株式会社）01.03.2021（2021 - 03 - 01） 特許請求の範囲、段落0074-0088	1-6	P, X	JP 2021-34326 A（マクセルホールディングス株式会社）01.03.2021（2021 - 03 - 01） 特許請求の範囲、段落0087-0107	1-6	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																																	
X A	JP 2001-185141 A（京セラ株式会社）06.07.2001（2001 - 07 - 06） 段落0026-0054, 0061、図2	1-4 5-6																																	
A	JP 2012-74352 A（出光興産株式会社）12.04.2012（2012 - 04 - 12）	1-6																																	
A	JP 2017-152146 A（凸版印刷株式会社）31.08.2017（2017 - 08 - 31）	1-6																																	
P, X	JP 2021-163553 A（マクセルホールディングス株式会社）11.10.2021（2021 - 10 - 11） 特許請求の範囲、段落0099-0121	1-6																																	
P, X	JP 2021-34328 A（マクセルホールディングス株式会社）01.03.2021（2021 - 03 - 01） 特許請求の範囲、段落0074-0088	1-6																																	
P, X	JP 2021-34326 A（マクセルホールディングス株式会社）01.03.2021（2021 - 03 - 01） 特許請求の範囲、段落0087-0107	1-6																																	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																		
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																																		
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																																		
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																																		
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																			
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																			
<p>国際調査を完了した日</p> <p>13.01.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>25.01.2022</p>																																		
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>小森 利永子 4X 4491</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																																		

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2021/044315

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-185141 A	06.07.2001	(ファミリーなし)	
JP 2012-74352 A	12.04.2012	JP 2015-99785 A	
JP 2017-152146 A	31.08.2017	WO 2017/145657 A1	
JP 2021-163553 A	11.10.2021	(ファミリーなし)	
JP 2021-34328 A	01.03.2021	(ファミリーなし)	
JP 2021-34326 A	01.03.2021	(ファミリーなし)	