

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-9653

(P2020-9653A)

(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5 H O 1 7
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 H O 2 9
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	5 H O 5 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 23 頁)		

(21) 出願番号	特願2018-130459 (P2018-130459)	(71) 出願人	000002004
(22) 出願日	平成30年7月10日 (2018. 7. 10)		昭和電工株式会社
			東京都港区芝大門1丁目13番9号
		(74) 代理人	100104880
			弁理士 古部 次郎
		(74) 代理人	100149113
			弁理士 加藤 謹矢
		(72) 発明者	安田 剛規
			千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社内
		(72) 発明者	坂脇 彰
			千葉県市原市八幡海岸通5-1 昭和電工株式会社内
		Fターム(参考)	5H017 AA03 CC01 EE01 HH00 HH01 HH03
		最終頁に続く	

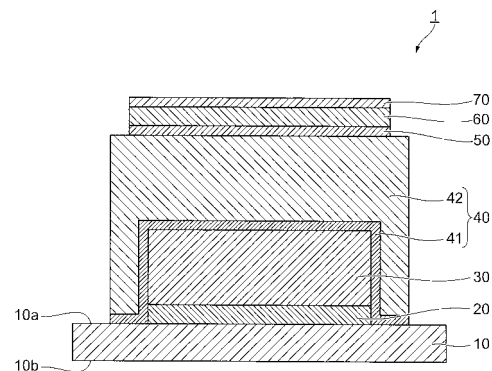
(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 固体電解質としてLiPONを用いたリチウムイオン二次電池において、容量維持率の低下を抑制する。

【解決手段】 リチウムイオン二次電池1は、ステンレスからなり正極集電体層を兼ねる基板10と、 LiNiO_2 で構成された下地層20と、 LiNiO_2 および Li_3PO_4 を含む合材正極で構成された正極層30と、 Li_3PO_4 で構成された第1固体電解質層41と、 Li_3PO_4 における酸素の一部を窒素で置換したLiPONで構成された第2固体電解質層42と、Ptで構成された保持層50と、CrTiで構成された拡散防止層60と、Ptで構成された負極集電体層70とを、この順に積層して構成される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質を含む正極層と、
 Li_3PO_4 を含む第 1 固体電解質層と、
 Li_3PO_4 における酸素の一部を窒素で置換した LiPON を含む第 2 固体電解質層と、
負極活物質を含む負極層と
を順に有するリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

前記第 1 固体電解質層の厚さは、前記第 2 固体電解質層の厚さよりも小さいことを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。 10

【請求項 3】

前記第 1 固体電解質層および前記第 2 固体電解質層は、それぞれ、非晶質構造を有することを特徴とする請求項 1 または 2 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

前記正極層は、 LiNiO_2 および Li_3PO_4 を含んでおり、
前記正極層における LiNiO_2 と Li_3PO_4 との比率が、モル比で、9 : 1 ~ 3 : 2 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載のリチウムイオン二次電池。 20

【請求項 5】

正極活物質を含む正極層と、
リチウム (Li)、リン酸塩 (PO_4^{3-}) および窒素 (N) を含む固体電解質層と、
負極活物質を含む負極層と
を順に備え、
前記固体電解質層は、
前記正極層と対峙する側の窒素の濃度が、前記負極層と対峙する側の窒素の濃度よりも低いこと
を特徴とするリチウムイオン二次電池。 30

【請求項 6】

前記固体電解質層は、前記正極層と対峙する側の窒素の濃度が、0 %であることを特徴とする請求項 5 記載のリチウムイオン二次電池。 30

【請求項 7】

金属または合金からなる正極集電体層と、
 LiNiO_2 を含み Li_3PO_4 を含まない下地層と、
 LiNiO_2 および Li_3PO_4 を含む合材正極層と、
 Li_3PO_4 を含み LiNiO_2 を含まない第 1 固体電解質層と、
 Li_3PO_4 における酸素の一部を窒素で置換した LiPON を含む第 2 固体電解質層と、
負極活物質を含む負極層と
を順に有するリチウムイオン二次電池。 40

【請求項 8】

前記第 2 固体電解質層には、白金族元素 (Ru 、 Rh 、 Pd 、 Os 、 Ir 、 Pt)、金 (Au) またはアルミニウム (Al) あるいはこれらの合金で構成される金属層が積層されており、
前記負極層は、前記金属層を構成する金属と合金化したリチウムによって構成されることを特徴とする請求項 7 記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関する。 50

【背景技術】

【0002】

携帯電話やノート型パソコンなどの携帯電子機器の普及に伴い、高いエネルギー密度を有する、小型で軽量の二次電池の開発が強く望まれている。このような要求を満たす二次電池として、リチウムイオン二次電池が知られている。リチウムイオン二次電池は、正極活物質を含む正極と、負極活物質を含む負極と、リチウムイオン伝導性を示し且つ正極および負極の間に配置される電解質とを有している。

【0003】

従来のリチウムイオン二次電池では、電解質として有機電解液等が用いられてきた。これに対し、電解質として無機材料からなる固体電解質（無機固体電解質）を用いるとともに、負極、固体電解質および正極をすべて薄膜で構成した、全固体型且つ薄膜型のリチウムイオン二次電池が提案されている（特許文献1参照）。

また、特許文献1には、固体電解質として、リン酸リチウム（ Li_3PO_4 ）に窒素を添加した $\text{Li}_3\text{PO}_4 - x\text{N}_x$ （一般に、 LiPON と称される）を用いることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2013-73846号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

一般に、リチウムイオン二次電池の容量は、充電後、特に使用しなくても、時間の経過とともに漸次減少していく。ここで、リチウムイオン二次電池の、充電完了後の初期の容量に対する、予め定められた期間が経過した時点における容量の比を百分率で表したものを、容量維持率と称する。

そして、固体電解質として LiPON を用いた場合、上記容量維持率が低下しやすくなり、充電後、特に使用しなくても、リチウムイオン二次電池が電源として機能しなくなるまでの時間が短くなることがあった。

本発明は、固体電解質として LiPON を用いたリチウムイオン二次電池において、容量維持率の低下を抑制することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質を含む正極層と、 Li_3PO_4 を含む第1固体電解質層と、 Li_3PO_4 における酸素の一部を窒素で置換した LiPON を含む第2固体電解質層と、負極活物質を含む負極層とを順に有している。

このようなりチウムイオン二次電池において、前記第1固体電解質層の厚さは、前記第2固体電解質層の厚さよりも小さいことを特徴とすることができる。

また、前記第1固体電解質層および前記第2固体電解質層は、それぞれ、非晶質構造を有することを特徴とすることができる。

さらに、前記正極層は、 LiNiO_2 および Li_3PO_4 を含んでおり、前記正極層における LiNiO_2 と Li_3PO_4 との比率が、モル比で、9:1～3:2の範囲にあることを特徴とすることができる。

【0007】

また、他の観点から捉えると、本発明のリチウムイオン二次電池は、正極活物質を含む正極層と、リチウム（ Li ）、リン酸塩（ PO_4^{3-} ）および窒素（ N ）を含む固体電解質層と、負極活物質を含む負極層とを順に備え、前記固体電解質層は、前記正極層と対峙する側の窒素の濃度が、前記負極層と対峙する側の窒素の濃度よりも低いことを特徴としている。

このようなりチウムイオン二次電池において、前記固体電解質層は、前記正極層と対峙

10

20

30

40

50

する側の窒素の濃度が、0%であることを特徴とすることができる。

【0008】

さらに、他の観点から捉えると、本発明のリチウムイオン二次電池は、金属または合金からなる正極集電体層と、 LiNiO_2 を含み Li_3PO_4 を含まない下地層と、 LiNiO_2 および Li_3PO_4 を含む合材正極層と、 Li_3PO_4 を含み LiNiO_2 を含まない第1固体電解質層と、 Li_3PO_4 における酸素の一部を窒素で置換した LiPON を含む第2固体電解質層と、負極活物質を含む負極層とを順に有している。

このようなリチウムイオン二次電池において、前記第2固体電解質層には、白金族元素（Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt）、金（Au）またはアルミニウム（Al）あるいはこれらの合金で構成される金属層が積層されており、前記負極層は、前記金属層を構成する金属と合金化したリチウムによって構成されることを特徴とすることができる。

10

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、固体電解質として LiPON を用いたリチウムイオン二次電池において、容量維持率の低下を抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】実施の形態のリチウムイオン二次電池の断面構成を示す図である。

【図2】実施の形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を説明するためのフローチャートである。

20

【図3】第1比較例のリチウムイオン二次電池の断面構成を示す図である。

【図4】第2比較例のリチウムイオン二次電池の断面構成を示す図である。

【図5】第3比較例のリチウムイオン二次電池の断面構成を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、添付図面を参照して、本発明の実施の形態について詳細に説明する。なお、以下の説明で参照する図面における各部の大きさや厚さ等は、実際の寸法とは異なっている場合がある。

【0012】

〔リチウムイオン二次電池の構成〕

30

図1は、本実施の形態のリチウムイオン二次電池1の断面構成を示す図である。本実施の形態のリチウムイオン二次電池1は、後述するように、複数の層を積層した構造を有しており、所謂成膜プロセスによって基本的な構造を形成した後、初回の充放電動作によってその構造を完成させるようになっている。

【0013】

図1に示すリチウムイオン二次電池1は、基板10と、基板10上に積層される下地層20と、下地層20上に積層される正極層30と、正極層30上に積層される固体電解質層40とを備えている。ここで、固体電解質層40は、下地層20および正極層30の両者の周縁を覆うとともにその端部が基板10に直接積層されることで、基板10とともに下地層20および正極層30を覆っている。また、このリチウムイオン二次電池1は、固体電解質層40上に積層される保持層50と、保持層50上に積層される拡散防止層60と、拡散防止層60上に積層される負極集電体層70とをさらに備えている。

40

【0014】

次に、上記リチウムイオン二次電池1の各構成要素について、より詳細な説明を行う。（基板）

基板10は、下地層20～負極集電体層70を、成膜プロセスによって積層するための土台となるものである。

基板10を構成する材料は、特に限定されるものではなく、金属、ガラス、セラミックス、樹脂など、各種材料を採用することができる。

【0015】

50

ここで、本実施の形態では、基板10を、電子伝導性を有する金属製の板材で構成している。これにより、本実施の形態では、基板10を、下地層20を介して正極層30への集電を行う正極集電体層として機能させるようになっている。より具体的に説明すると、本実施の形態では、基板10として、銅やアルミニウム等と比較して機械的強度が高いステンレス箔（板）を用いている。また、基板10として、錫、銅、クロム等の導電性金属でめっきした金属箔を用いてもよい。

【0016】

基板10の厚さは、例えば20 μm 以上2000 μm 以下とすることができる。基板10の厚さが20 μm 未満であると、リチウムイオン二次電池1の強度が不足するおそれがある。一方、基板10の厚さが2000 μm を超えると、電池の厚さおよび重量の増加により体積エネルギー密度および重量エネルギー密度が低下する。

10

【0017】

基板10は、表面10aと裏面10bとを有しており、表面10a側に、下地層20乃至負極集電体層70が積層されるようになっている。

ここで、基板10における表面10aおよび裏面10bは、その最大高さ R_{max} が、300nm~500nm程度となっている。

【0018】

（下地層）

下地層20は、固体薄膜であって、基板10と正極層30との密着性を高めるとともに、基板10を構成するステンレス等の金属材料と、正極層30を構成する Li_3PO_4 （リン酸リチウム：詳細は後述する）とが、直接に接触するのを抑制するための障壁となるものである。

20

下地層20としては、電子伝導性を有するとともに、 Li_3PO_4 を構成する Li^+ （リチウムイオン）や PO_4^{3-} （リン酸イオン）による腐食が生じ難い、金属または金属化合物等で構成されたものを用いることができる。

【0019】

ここで、本実施の形態では、下地層20を、 LiNiO_2 （リン酸ニッケル）で構成している。 LiNiO_2 は、リチウムイオン二次電池1の正極材料として用いられることがあるものである。

【0020】

下地層20の厚さは、例えば5nm以上50 μm 以下とすることができる。下地層20の厚さが5nm未満であると、障壁としての機能が低下し、実用的ではなくなる。一方、下地層20の厚さが50 μm を超えると、電池の内部抵抗が高くなり、高速での充放電には不利である。

30

【0021】

また、下地層20の製造方法としては、各種PVD（物理蒸着）や各種CVD（化学蒸着）など、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法もしくは真空蒸着法を用いることが望ましい。

【0022】

（正極層）

正極層30は、固体薄膜であって、充電時にはリチウムイオンを放出するとともに放電時にはリチウムイオンを吸蔵する正極活物質を含むものである。ここで、正極層30を構成する正極活物質としては、例えば、マンガン（Mn）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、モリブデン（Mo）、バナジウム（V）から選ばれる一種以上の金属を含む、酸化物、硫化物あるいはリン酸化物など、各種材料で構成されたものを用いることができる。また、正極層30は、さらに固体電解質を含んだ合材正極であってもよい。

40

【0023】

ここで、本実施の形態では、正極層30を、正極活物質と、無機材料からなる固体電解質（無機固体電解質）とを含む合材正極で構成している。より具体的に説明すると、本実

50

施の形態の正極層 30 は、主として無機固体電解質を含む固体電解質領域と、主として正極活物質を含む正極領域とを有している。そして、正極層 30 内では、固体電解質領域を構成する無機固体電解質と、正極領域を構成する正極活物質とが、それぞれを維持した状態で混在している。その結果、正極層 30 では、一方がマトリックス（母材）となっており、他方がフィラー（粒子）となっている。ここで、正極層 30 においては、固体電解質領域をマトリックスとし、正極領域をフィラーとすることが望ましい。

【0024】

そして、本実施の形態では、正極層 30 を構成する正極活物質として、上記下地層 20 と同じ LiNiO_2 を用いている。また、正極層 30 を構成する無機固体電解質として、 Li_3PO_4 （リン酸リチウム）を用いている。ここで、正極層 30 における正極活物質と無機固体電解質との比率については、適宜選択して差し支えない。ただし、容量および導電性の両者を確保するという観点からすれば、正極活物質と無機固体電解質との比率を、モル比で 9 : 1（90% : 10%）乃至 3 : 2（60% : 40%）の範囲とすることが好ましい。

【0025】

正極層 30 の厚さは、例えば 10 nm 以上 40 μm 以下とすることができる。正極層 30 の厚さが 10 nm 未満であると、得られるリチウムイオン二次電池 1 の容量が小さくなりすぎ、実用的ではなくなる。一方、正極層 30 の厚さが 40 μm を超えると、層形成に時間がかかりすぎるようになってしまい、生産性が低下する。ただし、リチウムイオン二次電池 1 に要求される電池容量が大きい場合には、正極層 30 の厚さを 40 μm 超としてもかまわない。

【0026】

さらに、正極層 30 の作製方法としては、各種 PVD や各種 CVD など、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法を用いることが望ましい。

【0027】

（固体電解質層）

固体電解質層 40 は、無機材料からなる固体薄膜であって、外部から加えられた電場によってリチウムイオンを移動させることのできる無機固体電解質を含むものである。

そして、本実施の形態の固体電解質層 40 は、正極層 30 上に積層される第 1 固体電解質層 41 と、第 1 固体電解質層 41 上に積層されるとともに、保持層 50 の積層対象となる第 2 固体電解質層 42 とを備えている。

【0028】

〔第 1 固体電解質層〕

本実施の形態の第 1 固体電解質層 41 は、正極層 30 における無機固体電解質と同じ Li_3PO_4 で構成されている。

【0029】

第 1 固体電解質層 41 の厚さは、例えば 5 nm 以上 50 nm 以下とすることができる。第 1 固体電解質層 41 の厚さが 5 nm 未満であると、得られたリチウムイオン二次電池 1 において、正極層 30 と保持層 50 との間での電流の漏れ（リーク）が生じやすくなる。一方、第 1 固体電解質層 41 の厚さが 50 nm を超えると、電池の内部抵抗が高くなり、高速での充放電には不利である。

【0030】

さらに、第 1 固体電解質層 41 の製造方法としては、各種 PVD や各種 CVD など、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法を用いることが望ましい。

【0031】

〔第 2 固体電解質層〕

本実施の形態の第 2 固体電解質層 42 は、第 1 固体電解質層 41 を構成する Li_3PO_4 における酸素の一部を窒素で置換した LiPON ($\text{Li}_3\text{PO}_4 - x\text{N}_x$ ($0 < x < 1$

10

20

30

40

50

))で構成されている。

【0032】

第2固体電解質層42の厚さは、例えば10nm以上10μm以下とすることができる。第2固体電解質層42の厚さが10nm未満であると、得られたリチウムイオン二次電池1において、正極層30と保持層50との間での電流の漏れ（リーク）が生じやすくなる。一方、第2固体電解質層42の厚さが10μmを超えると、電池の内部抵抗が高くなり、高速での充放電には不利である。

【0033】

さらに、第2固体電解質層42の製造方法としては、各種PVDや各種CVDなど、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法を用いることが望ましい。

10

【0034】

〔第1固体電解質層と第2固体電解質層との関係〕

このように、本実施の形態では、第1固体電解質層41が Li_3PO_4 で構成され、第2固体電解質層42が LiPON で構成される。すなわち、第1固体電解質層41および第2固体電解質層42の両者が、それぞれ、リチウム、リンおよび酸素を含んでいる。

ここで、第1固体電解質層41を構成する Li_3PO_4 は、第2固体電解質層42を構成する LiPON よりも体積抵抗率が高い。このため、本実施の形態の固体電解質層40では、正極層30と接する、第1固体電解質層41を設けている側が、保持層50と接する、第2固体電解質層42を設けている側よりも、単位厚さあたりの抵抗値が高くなっている。

20

【0035】

また、第1固体電解質層41および第2固体電解質層42の厚さの関係については、どちらが厚くてもかまわないし、同じであってもよい。ただし、電池の内部抵抗の増大を抑制するという観点からすれば、第1固体電解質層41の厚さを、第2固体電解質層42の厚さよりも小さくすることが好ましく、2桁以上のオーダーで小さくすることがさらに好ましい。

【0036】

（保持層）

金属層の一例としての保持層50は、固体薄膜であって、充電時にはリチウムイオンを保持するとともに放電時にはリチウムイオンを放棄する機能を備えるものである。ここで、本実施の形態の保持層50は、自身は負極活物質を含んでおらず、負極活物質として機能するリチウムを内部に保持するようになっている点が、一般的な負極層とは異なる。

30

【0037】

そして、本実施の形態の保持層50は、多孔質構造を有しており、多数の空孔が形成された多孔質部（図示せず）によって構成されている。なお、保持層50の多孔質化すなわち多孔質部の形成は、成膜後の初回の充放電動作に伴って行われるのであるが、その詳細については後述する。

【0038】

保持層50を構成する材料としては、白金族元素（Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt）または金（Au）あるいはこれらの合金を用いることができる。これらの中でも、より酸化されにくい白金または金で保持層50を構成することが望ましい。また、本実施の形態の保持層50は、上述した貴金属あるいはこれらの合金の多結晶体で構成することができる。

40

【0039】

ここで、本実施の形態では、保持層50を白金で構成している。

【0040】

保持層50の厚さは、例えば10nm以上40μm以下とすることができる。保持層50の厚さが10nm未満であると、リチウムを保持する能力が不十分となる。一方、保持層50の厚さが40μmを超えると、電池の内部抵抗が高くなり、高速での充放電には不

50

利である。ただし、リチウムイオン二次電池 1 に要求される電池容量が大きい場合には、保持層 50 の厚さを 40 μm 超としてもかまわない。

【0041】

さらに、保持層 50 の製造方法としては、各種 PVD や各種 CVD など、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法を用いることが望ましい。そして、多孔質化した保持層 50 の製造方法としては、後述するような、充電と放電とを行う手法を採用することが望ましい。

【0042】

(拡散防止層)

拡散防止層 60 は、固体薄膜であって、保持層 50 に保持されたリチウムイオンの、リチウムイオン二次電池 1 の外部への拡散を抑制するためのものである。

拡散防止層 60 としては、非晶質構造を有する、金属または合金で構成されたものを用いることができる。また、拡散防止層 60 は、リチウムと金属間化合物を形成しない金属または合金で構成されることが好ましく、これらの中でも、耐腐食性の観点から、クロム (Cr) 単体またはクロムを含む合金であることが好ましい。なお、拡散防止層 60 は、構成材料が異なる非晶質層を、複数積層して構成する (例えば非晶質クロム層および非晶質クロムチタン合金層の積層構造とする) こともできる。また、本実施の形態における「非晶質構造」には、全体が非晶質構造を有しているものはもちろんのこと、非晶質構造中に微結晶が析出しているものも含まれる。

【0043】

ここで、本実施の形態では、拡散防止層 60 を、クロムおよびチタンの合金 (CrTi) で構成している。また、拡散防止層 60 に用いることが可能な金属 (合金) としては、CrTi 以外に、ZrCuAlNiPdP、CuZr、FeZr、TiZr、CoZrNb、NiNb、NiTiNb、NiP、CuP、NiPCu、NiTi、CrTi、AlTi、FeSiB、AuSi等を挙げることができる。

【0044】

拡散防止層 60 の厚さは、例えば 10 nm 以上 40 μm 以下とすることができる。拡散防止層 60 の厚さが 10 nm 未満であると、固体電解質層 40 側から保持層 50 を通過してきたリチウムを、拡散防止層 60 でせき止めにくくなる。一方、拡散防止層 60 の厚さが 40 μm を超えると、電池の内部抵抗が高くなり、高速での充放電には不利である。

【0045】

さらに、拡散防止層 60 の製造方法としては、各種 PVD や各種 CVD など、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法を用いることが望ましい。特に、拡散防止層 60 を、上述したクロムチタン合金で構成する場合、スパッタ法を採用すると、クロムチタン合金が非晶質化しやすい。

【0046】

(負極集電体層)

負極集電体層 70 は、電子伝導性を有する固体薄膜であって、保持層 50 への集電を行う機能を備えるものである。ここで、負極集電体層 70 を構成する材料は、電子伝導性を有するものであれば、特に限定されるものではなく、各種金属や、各種金属の合金を含む導電性材料を用いることができる。ただし、拡散防止層 60 の腐食を抑制することという観点からすれば、化学的に安定した材料を用いることが好ましく、例えば、白金族元素 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt) または金 (Au) あるいはこれらの合金で構成することが好ましい。

【0047】

ここで、本実施の形態では、負極集電体層 70 を、保持層 50 と同じ白金で構成している。ただし、負極集電体層 70 は、保持層 50 とは異なり、多孔質構造を有していない。

【0048】

負極集電体層 70 の厚さは、例えば 5 nm 以上 50 μm 以下とすることができる。負極集電体層 70 の厚さが 5 nm 未満であると、耐腐食性および集電機能が低下し、実用的で

10

20

30

40

50

はなくなる。一方、負極集電体層 70 の厚さが 50 μm を超えると、電池の内部抵抗が高くなり、高速での充放電には不利である。

【0049】

また、負極集電体層 70 の製造方法としては、各種 PVD や各種 CVD など、公知の成膜手法を用いてかまわないが、生産効率の観点からすれば、スパッタ法を用いることが望ましい。

【0050】

〔リチウムイオン二次電池の製造方法〕

次に、上述したリチウムイオン二次電池 1 の製造方法について説明を行う。

図 2 は、本実施の形態のリチウムイオン二次電池の製造方法を説明するためのフローチャートである。

【0051】

まず、図示しないスパッタ装置に基板 10 を装着し、基板 10 上に下地層 20 を形成する下地層形成工程を実行する（ステップ 20）。次に、上記スパッタ装置にて、下地層 20 上に正極層 30 を形成する正極層形成工程を実行する（ステップ 30）。続いて、上記スパッタ装置にて、正極層 30 上に固体電解質層 40 を形成する固体電解質層形成工程を実行する（ステップ 40）。ここで、ステップ 40 の固体電解質層形成工程では、正極層 30 上に第 1 固体電解質層 41 を形成する第 1 固体電解質層形成工程を実行し（ステップ 41）、第 1 固体電解質層 41 上に第 2 固体電解質層 42 を形成する第 2 固体電解質層形成工程を実行する（ステップ 42）。次いで、上記スパッタ装置にて、固体電解質層 40 の第 2 固体電解質層 42 上に保持層 50 を形成する保持層形成工程を実行する（ステップ 50）。それから、上記スパッタ装置にて、保持層 50 上に拡散防止層 60 を形成する拡散防止層形成工程を実行する（ステップ 60）。そして、上記スパッタ装置にて、拡散防止層 60 上に負極集電体層 70 を形成する負極集電体層形成工程を実行する（ステップ 70）。これらステップ 20～70 を実行することにより、リチウムイオン二次電池 1 の基本構造体を得られる。そして、このリチウムイオン二次電池 1 の基本構造体を、スパッタ装置から取り外す。

【0052】

続いて、スパッタ装置から取り外したリチウムイオン二次電池 1 の基本構造体に対し、1 回目の充電を行わせる初回充電工程を実行する（ステップ 80）。それから、充電がなされたリチウムイオン二次電池 1 の基本構造体に対し、1 回目の放電を行わせる初回放電工程（放電工程の一例）を実行する（ステップ 90）。これら初回充電と初回放電とにより、保持層 50 の多孔質化すなわち多孔質部および多数の空孔の形成が行われ、図 1 に示すリチウムイオン二次電池 1 が得られる。

【0053】

〔リチウムイオン二次電池の動作〕

では、本実施の形態のリチウムイオン二次電池 1 の動作を、充電動作と放電動作とに分けて、より詳細に説明する。

【0054】

（充電動作）

放電状態にあるリチウムイオン二次電池 1 を充電する場合、正極集電体層として機能する基板 10 には直流電源の正極が、負極集電体層 70 には直流電源の負極が、それぞれ接続される。これに伴い、基板 10 から、下地層 20、正極層 30、固体電解質層 40、保持層 50、拡散防止層 60 および負極集電体層 70 を介して、リチウムイオン二次電池 1 に直流電流すなわち充電電流が流れる。

【0055】

すると、正極層 30 で正極活物質を構成するリチウムイオンが、固体電解質層 40 を介して保持層 50 へと移動する。すなわち、充電動作において、リチウムイオンはリチウムイオン二次電池 1 の厚さ方向（図 1 において上方向）に移動する。

【0056】

このとき、正極層 30 側から保持層 50 側に移動してきたリチウムイオンは、保持層 50 を構成する貴金属（この例では白金）と合金化（固溶体化、金属間化合物の形成あるいは共晶化）する。

【0057】

また、保持層 50 内に入り込んできたリチウムイオンの一部は、保持層 50 を通過して拡散防止層 60 との境界部に到達する。ここで、本実施の形態の拡散防止層 60 は、非晶質構造を有する、金属または合金で構成されており、多結晶構造を有する保持層 50 と比べて、粒界の数が著しく少なくなっている。このため、保持層 50 と拡散防止層 60 との境界部に到達したリチウムイオンは、拡散防止層 60 に入り込みにくくなることから、保持層 50 内に保持された状態を維持する。

10

【0058】

そして、充電動作が終了した状態において、正極層 30 から保持層 50 に移動したリチウムイオンは、保持層 50 に保持される。このとき、保持層 50 に移動してきたリチウムイオンは、白金との合金化あるいは白金内での金属リチウムの析出化等によって、保持層 50 に保持されるものと考えられる。したがって、この状態では、保持層 50 の内部に、リチウムによる負極層が形成された状態となっているといえる。

【0059】

（放電動作）

充電状態にあるリチウムイオン二次電池 1 を放電（使用）する場合、基板 10 には負荷の正極が、負極集電体層 70 には負荷の負極が、それぞれ接続される。これに伴い、基板 10 から、下地層 20、正極層 30、固体電解質層 40、保持層 50、拡散防止層 60 および負極集電体層 70 を介して、リチウムイオン二次電池 1 に直流電流すなわち放電電流が流れる。

20

【0060】

このとき、保持層 50 の内部に存在する負極を構成するリチウムイオンは、固体電解質層 40 を介して正極層 30 へと厚さ方向（図 1 の下方向）に沿って移動し、再び正極層 30 の内部に収容される。

【0061】

また、このとき、保持層 50 では、リチウムが離脱することに伴い、リチウムと白金との合金の脱合金化（金属リチウムが析出した場合は金属リチウムの溶解化）が行われる。そして、保持層 50 で脱合金化が行われた結果、保持層 50 が多孔質化され、多数の空孔が形成された多孔質部となる。このようにして得られる多孔質部は、ほぼ貴金属（この例では白金）で構成されることになる。ただし、放電が終了した状態において、保持層 50 の内部でリチウムは消失するわけではなく、放電動作による移動を行わない一部のリチウムが残存することになる。

30

【0062】

〔その他〕

本実施の形態では、固体電解質層 40 を、第 1 固体電解質層 41 および第 2 固体電解質層 42 の 2 層構成としていたが、これに限られるものではない。例えば、固体電解質層 40 における窒素の分布を連続的あるいは段階的に傾斜させることにより、正極層 30 と接する側を、窒素の濃度が低い層（組成が Li_3PO_4 に近い層）とし、保持層 50 と接する側を、窒素の濃度が高い層（組成が LiPON となる層）としてもかまわない。換言すれば、第 1 固体電解質層 41 と第 2 固体電解質層 42 との間に、明確な境界がなくてもよい。この場合、図 2 のステップ 40 に示す固体電解質形成工程において、チャンバ内の窒素濃度を漸次増加させるようにすればよい。また、この場合、固体電解質層 40 のうち、正極層 30 と接する側の窒素の濃度については、0% でなくてもかまわないが、0% であることが望ましい。

40

【0063】

また、本実施の形態では、基板 10 上に、下地層 20、正極層 30、固体電解質層 40、保持層 50、拡散防止層 60 および負極集電体層 70 の順に積層を行うことで、リチウ

50

ムイオン二次電池 1 の基本構造体を形成していた。すなわち、基板 10 に近い側に正極層 30 を配置し、基板 10 から遠い側に保持層 50 を配置する構成を採用していた。ただし、これに限られるものではなく、基板 10 に近い側に保持層 50 を配置し、基板 10 から遠い側に正極層 30 を配置する構成を採用してもかまわない。ただし、この場合は、基板 10 に対する各層の積層順が、下地層 20 を除いて、上述したものとは逆になる。

【0064】

さらに、本実施の形態では、保持層 50 を貴金属で構成していたが、これに限られるものではない。例えばリチウムと金属間化合物を形成するアルミニウム (Al) や、アルミニウムと貴金属 (白金族元素 (Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt) または金 (Au) あるいはこれらの合金) との合金を用いて、保持層 50 を構成することも可能である。

10

【実施例】

【0065】

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

本発明者は、10 種類 (実施例および比較例) のリチウムイオン二次電池 1 を作製し、それぞれの構造と各種電気特性とに関する評価を行った。

【0066】

〔実施例について〕

まず、実施例では、上記実施の形態で説明した、図 1 に示す構造を有するリチウムイオン二次電池 1 を用いた。すなわち、実施例では、基板 10 上に、下地層 20、正極層 30、第 1 固体電解質層 41、第 2 固体電解質層 42、保持層 50、拡散防止層 60 および負極集電体層 70 の順で積層を行ったリチウムイオン二次電池 1 を用いた。

20

【0067】

〔比較例について〕

これに対し、比較例では、上記実施例とは固体電解質層 40 の構造が異なる、3 種類のリチウムイオン二次電池 1 を用いた。以下では、これら 3 種類のリチウムイオン二次電池 1 を、それぞれ第 1 比較例～第 3 比較例として説明を行う。

【0068】

(第 1 比較例)

図 3 は、第 1 比較例のリチウムイオン二次電池 1 の断面構成を示す図である。第 1 比較例のリチウムイオン二次電池 1 も、実施の形態で説明したもの、すなわち、実施例のリチウムイオン二次電池 1 と同様に、複数の層を積層した構造を有している。また、所謂成膜プロセスによって基本的な構造を形成した後、初回の充放電動作によってその構造を完成させるようになっている点も同様である。なお、これらのことは、後述する実施例 2 および実施例 3 のリチウムイオン二次電池 1 においても同じである。

30

【0069】

図 3 に示す第 1 比較例のリチウムイオン二次電池 1 は、図 1 に示す実施例のリチウムイオン二次電池 1 と同じく、基板 10 上に、下地層 20、正極層 30、固体電解質層 40、保持層 50、拡散防止層 60 および負極集電体層 70 を、この順に積層して構成される。ただし、第 1 比較例の固体電解質層 40 は、正極層 30 上に積層されるとともに保持層 50 の積層対象となる第 2 固体電解質層 42 のみを備えており、第 1 固体電解質層 41 を備えていない点が、実施例とは異なる。すなわち、第 1 比較例のリチウムイオン二次電池 1 における固体電解質層 40 は、第 2 固体電解質層 42 を備えている点では、実施例と一致するが、第 1 固体電解質層 41 を備えていない点が、実施例とは異なる。また、その結果、第 1 比較例では、正極層 30 上に第 2 固体電解質層 42 が積層されている点が、実施例とは異なる。

40

【0070】

(第 2 比較例)

図 4 は、第 2 比較例のリチウムイオン二次電池 1 の断面構成を示す図である。

図 4 に示す第 2 比較例のリチウムイオン二次電池 1 も、図 1 に示す実施例のリチウムイ

50

オン二次電池 1 と同じく、基板 10 上に、下地層 20、正極層 30、固体電解質層 40、保持層 50、拡散防止層 60 および負極集電体層 70 を、この順に積層して構成される。ただし、第 2 比較例の固体電解質層 40 は、正極層 30 上に積層される第 2 固体電解質層 42 と、第 2 固体電解質層 42 上に積層されるとともに、保持層 50 の積層対象となる第 1 固体電解質層 41 とを備えている点が、実施例とは異なる。すなわち、第 2 比較例のリチウムイオン二次電池 1 における固体電解質層 40 は、第 1 固体電解質層 41 と第 2 固体電解質層 42 とを備えている点では、実施例と一致するが、その積層順が逆になっている点が、実施例とは異なる。また、その結果、第 2 比較例では、正極層 30 上に第 2 固体電解質層 42 が積層されるとともに、第 1 固体電解質層 41 上に保持層 50 が積層される点も、実施例とは異なる。

10

【0071】

（第 3 比較例）

図 5 は、第 3 比較例のリチウムイオン二次電池 1 の断面構成を示す図である。

図 5 に示す第 3 比較例のリチウムイオン二次電池 1 も、図 1 に示す実施例のリチウムイオン二次電池 1 と同じく、基板 10 上に、下地層 20、正極層 30、固体電解質層 40、保持層 50、拡散防止層 60 および負極集電体層 70 を、この順に積層して構成される。ただし、第 3 比較例の固体電解質層 40 は、正極層 30 上に積層される第 2 固体電解質層 42 と、第 2 固体電解質層 42 上に積層される第 1 固体電解質層 41 と、第 1 固体電解質層 41 上に積層されるとともに保持層 50 の積層対象となる第 2 固体電解質層 42 とを備えている点が、実施例とは異なる。すなわち、第 3 比較例のリチウムイオン二次電池 1 における固体電解質層 40 は、第 1 固体電解質層 41 と第 2 固体電解質層 42 とを備えている点では、実施例と一致するが、第 2 固体電解質層 42 が 2 つ設けられるとともに、これら 2 つの第 2 固体電解質層 42 によって 1 つの第 1 固体電解質層 41 が挟み込まれている点が、実施例とは異なる。

20

【0072】

〔実施例および比較例の具体的な構成〕

次に、実施例および比較例にかかるリチウムイオン二次電池 1 の具体的な構成について説明を行う。

【0073】

〔実施例の構成〕

表 1 は、実施例にかかるリチウムイオン二次電池 1 の構成を示している。表 1 は、リチウムイオン二次電池 1 を構成する各層の名称と、各層を構成する材料およびその厚さとの関係を示している。このことは、後述する表 2 乃至表 4 においても同様である。なお、ここでは、実施例として、第 1 固体電解質層 41 の厚さが異なる 3 種類のリチウムイオン二次電池 1 を用意した。以下では、これらを、それぞれ実施例 1 ～実施例 3 と称する。

30

【0074】

【表 1】

名称		材料	厚さ		
			実施例1	実施例2	実施例3
負極集電体層70		Pt	30nm	←	←
拡散防止層60		CrTi	200nm	←	←
保持層50		Pt	30nm	←	←
固体電解質層40	第2固体電解質層42	LiPON	1980nm	←	←
	第1固体電解質層41	Li ₃ PO ₄	11nm	22nm	33nm
正極層30		LiNiO ₂ +Li ₃ PO ₄	800nm	←	←
下地層20		LiNiO ₂	200nm	←	←
基板10		SUS316L	0.1mm	←	←

10

【0075】

では、これら実施例1～実施例3のそれぞれについて説明を行う。

(実施例1)

実施例1では、基板10としてステンレス（より具体的にはSUS316L）を用いた。基板10の厚さは0.1mmとした。

20

また、実施例1では、スパッタ法を用いて、LiNiO₂からなる下地層20の形成を行った。下地層20の厚さは200nmとした。

また、実施例1では、スパッタ法を用いて、LiNiO₂およびLi₃PO₄からなる正極層30の形成を行った。正極層30の厚さは800nmとした。そして、正極層30におけるLiNiO₂とLi₃PO₄との比率（モル比）は73：27とした。

また、実施例1では、スパッタ法を用いて、Li₃PO₄からなる第1固体電解質層41の形成を行った。第1固体電解質層41の厚さは11nmとした。

また、実施例1では、スパッタ法を用いて、LiPONからなる第2固体電解質層42の形成を行った。第2固体電解質層42の厚さは1980nmとした。

また、実施例1では、スパッタ法を用いて、Ptからなる保持層50の形成を行った。保持層50の厚さは30nmとした。

30

また、実施例1では、スパッタ法を用いて、CrTiからなる拡散防止層60の形成を行った。拡散防止層60の厚さは200nmとした。

また、実施例1では、スパッタ法を用いて、Ptからなる負極集電体層70の形成を行った。負極集電体層70の厚さは30nmとした。

このようにして得られたリチウムイオン二次電池1の基本構造体に対し、初回充放電を行わせることにより、リチウムイオン二次電池1を得た。なお、初回充放電を行わせることにより、保持層50の厚さは、初期値である30nmよりも増加した。

【0076】

(実施例2)

実施例2では、第1固体電解質層41の厚さを22nmとした以外は、実施例1と同様の構造を採用した。

40

【0077】

(実施例3)

実施例3では、第1固体電解質層41の厚さを33nmとした以外は、実施例1と同様の構造を採用した。

【0078】

[第1比較例の構成]

表2は、第1比較例にかかるリチウムイオン二次電池1の構成を示している。なお、ここでは、第1比較例として、1種類のリチウムイオン二次電池1を用意した。

50

【0079】

【表2】

名称		材料	厚さ
			第1比較例
負極集電体層70		Pt	30nm
拡散防止層60		CrTi	200nm
保持層50		Pt	30nm
固体電解質層40	第2固体電解質層42	LiPON	1980nm
	第1固体電解質層41	—	0nm
正極層30		$\text{LiNiO}_2 + \text{Li}_3\text{PO}_4$	800nm
下地層20		LiNiO_2	200nm
基板10		SUS316L	0.1mm

10

【0080】

第1比較例では、第1固体電解質層41を設けない、換言すれば、第1固体電解質層41の厚さを0nmとした以外は、実施例1と同様の構造を採用した。

20

【0081】

[第2比較例の構成]

表3は、第2比較例にかかるリチウムイオン二次電池1の構成を示している。なお、ここでは、第2比較例として、第1固体電解質層41の厚さが異なる3種類のリチウムイオン二次電池1を用意した。以下では、これらを、それぞれ第2比較例(1)～第2比較例(3)と称する。

【0082】

【表3】

名称		材料	厚さ		
			第2比較例(1)	第2比較例(2)	第2比較例(3)
負極集電体層70		Pt	30nm	←	←
拡散防止層60		CrTi	200nm	←	←
保持層50		Pt	30nm	←	←
固体電解質層40	第1固体電解質層41	Li_3PO_4	11nm	22nm	33nm
	第2固体電解質層42	LiPON	1980nm	←	←
正極層30		$\text{LiNiO}_2 + \text{Li}_3\text{PO}_4$	800nm	←	←
下地層20		LiNiO_2	200nm	←	←
基板10		SUS316L	0.1mm	←	←

30

40

【0083】

では、これら第2比較例(1)～第2比較例(3)のそれぞれについて説明を行う。

(第2比較例(1))

第2比較例(1)では、固体電解質層40における第1固体電解質層41と第2固体電解質層42との積層順を逆にした以外は、実施例1と同様の構造を採用した。すなわち、第2比較例(1)では、第1固体電解質層41の厚さを、実施例1と同じ11nmとした。

50

【0084】

(第2比較例(2))

第2比較例(2)では、第1固体電解質層41の厚さを、実施例2と同じ22nmとした以外は、第2比較例(1)と同様の構造を採用した。

【0085】

(第2比較例(3))

第2比較例(3)では、第1固体電解質層41の厚さを、実施例3と同じ33nmとした以外は、第2比較例(1)と同様の構造を採用した。

【0086】

[第3比較例の構成]

表4は、第3比較例にかかるリチウムイオン二次電池1の構成を示している。なお、ここでは、第3比較例として、第1固体電解質層41の厚さが異なる3種類のリチウムイオン二次電池1を用意した。以下では、これらを、それぞれ第3比較例(1)～第3比較例(3)と称する。

【0087】

【表4】

名称		材料	厚さ		
			第3比較例(1)	第3比較例(2)	第3比較例(3)
負極集電体層70		Pt	30nm	←	←
拡散防止層60		CrTi	200nm	←	←
保持層50		Pt	30nm	←	←
固体電解質層40	第2固体電解質層42	LiPON	1000nm	←	←
	第1固体電解質層41	Li ₃ PO ₄	11nm	22nm	33nm
	第2固体電解質層42	LiPON	1000nm	←	←
正極層30		LiNiO ₂ +Li ₃ PO ₄	800nm	←	←
下地層20		LiNiO ₂	200nm	←	←
基板10		SUS316L	0.1mm	←	←

【0088】

では、これら第3比較例(1)～第3比較例(3)のそれぞれについて説明を行う。

(第3比較例(1))

第3比較例(1)では、固体電解質層40を第2固体電解質層42、第1固体電解質層41および第2固体電解質層42の3層構成とした以外は、実施例1と同様の構造を採用した。

そして、第3比較例(1)では、正極層30上に積層される一方の第2固体電解質層42の厚さを1000nmとし、保持層50の積層対象となる他方の第2固体電解質層42の厚さも1000nmとした。すなわち、第2固体電解質層42の全体の厚さ(2000nm)を、実施例1～実施例3、第1比較例および第2比較例の場合の厚さ(1980nm)とほぼ同じにした。

また、第3比較例(1)では、2つの第2固体電解質層42に挟まれた第1固体電解質層41の厚さを実施例1と同じ11nmとした。

【0089】

(第3比較例(2))

第3比較例(2)では、第1固体電解質層41の厚さを実施例2と同じ22nmとした以外は、第3比較例(1)と同様の構造を採用した。

【0090】

10

20

30

40

50

(第3比較例(3))

第3比較例(3)では、第1固体電解質層41の厚さを実施例3と同じ33nmとした以外は、第3比較例(1)と同様の構造を採用した。

【0091】

[リチウムイオン二次電池の評価]

ここでは、実施例および比較例の各リチウムイオン二次電池1を評価するための尺度として、リチウムイオン二次電池1の各部の結晶構造と、電気的特性とを用いた。

【0092】

(結晶構造)

まず、結晶構造について説明を行う。本発明者は、実施例および比較例の各リチウムイオン二次電池1に対し、電子線回折パターンを測定することで、リチウムイオン二次電池1を構成する各層の結晶構造(結晶化、非晶質化)に関する評価を行った。

【0093】

実施例1～実施例3のリチウムイオン二次電池1において、基板10、保持層50および負極集電体層70は、それぞれ結晶化していた。これに対し、下地層20、第1固体電解質層41、第2固体電解質層42および拡散防止層60は、非晶質化していた。また、正極層30については、結晶化している領域と非晶質化している領域とが混在しており、非晶質化している領域に対し、結晶化している領域が点在していた。

また、第1比較例のリチウムイオン二次電池1を構成する各層は、第1固体電解質層41が存在しないことを除き、上記実施例1～実施例3のリチウムイオン二次電池1を構成する各層と同様の結晶構造となっていた。

さらに、第2比較例(1)～第2比較例(3)および第3比較例1～第3比較例(3)のリチウムイオン二次電池1も、上記実施例1～実施例3のリチウムイオン二次電池1を構成する各層と同様の結晶構造となっていた。

【0094】

(電気的特性)

次に、電気的特性について説明を行う。本発明者は、実施例および比較例の各リチウムイオン二次電池1に対し、放電容量、容量維持率および内部抵抗に関する評価を行った。表5は、各実施例および各比較例と、それぞれにおける第1固体電解質層41の厚さと、それぞれの電気的特性(放電容量、容量維持率および内部抵抗)との関係を示している。

【0095】

【表5】

	第1固体電解質層厚さ [nm]	放電容量[μ Ah] @0.6mA/@20mA	容量維持率 @3時間後[%]	内部抵抗[Ω] @20mA
実施例1	11	503/162	98.6	17
実施例2	22	540/151	99.4	27
実施例3	33	536/142	100	29
第1比較例	0	586/93	98	36
第2比較例(1)	11	551/14	83	44
第2比較例(2)	22	571/2.3	85	47
第2比較例(3)	33	589/1.8	90	48
第3比較例(1)	11	ショート	—	—
第3比較例(2)	22	530/0.16	70	84
第3比較例(3)	33	554/0.17	85	93

【0096】

ではここで、放電容量、容量維持率および内部抵抗のそれぞれについて説明を行う。

[放電容量]

放電容量とは、充電完了後の使用開始(放電開始)から使用終了(放電終了)までに、

リチウムイオン二次電池 1 が放電を行った電気量を表し、放電時の電流（放電電流）と放電終止電圧に達するまでの時間とを乗算することで求めることができる。この場合、放電容量の値は、大きいほどよいことになる。ここでは、各実施例および比較例の各リチウムイオン二次電池 1 に対し、充放電特性の測定を行い、その結果から放電容量の評価を行った。充放電特性の測定機器としては、北斗電工株式会社製 充放電装置 H J 1 0 2 0 m S D 8 を用いた。ここでは、充電時の電流（充電電流）および放電時の電流（放電電流）を、それぞれ、0.6 (mA) および 20 (mA) とした。なお、表 5 においては、前者を「@ 0.6 mA」と表記し、後者を「@ 20 mA」と表記した。

【0097】

〔容量維持率〕

容量維持率は、リチウムイオン二次電池 1 の、充電完了後の初期の容量に対する、予め定められた期間が経過した時点における容量の比を、百分率で表したものである。この場合、容量維持率の値は、高いほどよく、最高で 100% となる。ここでは、満充電後且つ 3 時間後の容量維持率を測定した。なお、表 5 においては、「@ 3 時間後」と表記した。

【0098】

〔内部抵抗〕

内部抵抗は、リチウムイオン二次電池 1 の内部に存在する電気抵抗である。この場合、内部抵抗の値は、小さいほどよいことになる。ここでは、20 (mA) の放電電流を流したときの内部抵抗を測定した。なお、表 5 においては「@ 20 mA」と表記した。

【0099】

〔第 3 比較例（1）について〕

なお、表 5 に示したように、第 3 比較例（1）のリチウムイオン二次電池 1 では、内部短絡すなわちショートが発生したことにより、放電容量の測定が行えなかった。また、これに伴い、容量維持率および内部抵抗についても、測定が行えなかった。

【0100】

（評価結果の対比）

続いて、表 5 を参照しつつ、各実施例および各比較例の評価結果の対比を行う。ここでは、まず、実施例と第 1 比較例との対比、実施例と第 2 比較例との対比、そして、実施例と第 3 比較例との対比を行う。また、その後、実施例 1 と実施例 2 と実施例 3 との対比を行う。

【0101】

〔実施例と第 1 比較例との対比〕

では、実施例と第 1 比較例とを対比する。

まず、実施例は、第 1 比較例よりも、0.6 mA での放電容量の値が小さかった。

また、実施例は、第 1 比較例よりも、20 mA での放電容量の値が大きかった。

さらに、実施例は、第 1 比較例よりも、容量維持率が高かった。

そして、実施例は、第 1 比較例よりも、内部抵抗の値が小さかった。

【0102】

〔実施例と第 2 比較例との対比〕

次に、実施例と第 2 比較例とを対比する。

まず、実施例は、第 2 比較例よりも、0.6 mA での放電容量の値が小さかった。

また、実施例は、第 2 比較例よりも、20 mA での放電容量の値が大きかった。

さらに、実施例は、第 2 比較例よりも、容量維持率が高かった。

そして、実施例は、第 2 比較例よりも、内部抵抗の値が小さかった。

【0103】

〔実施例と第 3 比較例との対比〕

続いて、実施例と第 3 比較例（ただし、第 3 比較例（1）を除く）とを対比する。

まず、実施例は、第 3 比較例と、0.6 mA での放電容量の値がほぼ同じであった。

また、実施例は、第 3 比較例よりも、20 mA での放電容量の値が大きかった。

さらに、実施例は、第 3 比較例よりも、容量維持率が高かった。

そして、実施例は、第3比較例よりも、内部抵抗の値が小さかった。

【0104】

〔実施例1と実施例2と実施例3との対比〕

今度は、実施例1と実施例2と実施例3とを対比する。ここでは、まず、実施例1と実施例2とを対比し、続いて、実施例2と実施例3とを対比する。

【0105】

〔実施例1と実施例2との対比〕

では、実施例1と実施例2との対比を行う。

まず、実施例2は、実施例1よりも、0.6mAでの放電容量の値が大きかった（約107%）。 10

また、実施例2は、実施例1よりも、20mAでの放電容量の値が小さかった（約93%）。

さらに、実施例2は、実施例1よりも、容量維持率が高かった（約101%）。

そして、実施例2は、実施例1よりも、内部抵抗の値が大きかった（約159%）。

【0106】

〔実施例2と実施例3との対比〕

次に、実施例2と実施例3との対比を行う。

まず、実施例3は、実施例2よりも、0.6mAでの放電容量の値が小さかった（約99%）。 20

また、実施例3は、実施例2よりも、20mAでの放電容量の値が小さかった（約94%）。

さらに、実施例3は、実施例2よりも、容量維持率が高かった（約101%）。

そして、実施例3は、実施例2よりも、内部抵抗の値が大きかった（約107%）。

【0107】

〔全体的な傾向について〕

以上より、放電容量、容量維持率および内部抵抗に関し、以下のような傾向がみられるといえる。

【0108】

まず、0.6mAでの放電容量については、多少の大小関係は存在するものの、実施例および第1比較例～第3比較例のすべてにおいて、500μAh台であった（第3実施例（1）を除く、以下同じ）。 30

【0109】

また、20mAでの放電容量については、実施例は、第1比較例～第3比較例よりも1桁以上大きく100μAh台（実際には140μAh以上）であった。

【0110】

さらに、容量維持率については、実施例は、第1比較例～第3比較例よりも高く、98%超であった。特に、実施例1～実施例3のうち、第1固体電解質層41が最も厚い実施例3では、容量維持率が、最高値となる100%となった。また、実施例1～実施例3のうち、第1固体電解質層41が最も薄い実施例1でも、容量維持率が、第1比較例（98%）よりも高い98.6%となった。 40

【0111】

そして、内部抵抗については、実施例は、第1実施例1～第3実施例よりも小さく、30Ω未満であった。特に、実施例1～実施例3のうち、第1固体電解質層41が最も薄い実施例1では、内部抵抗が、最低値となる17Ωとなった。

【0112】

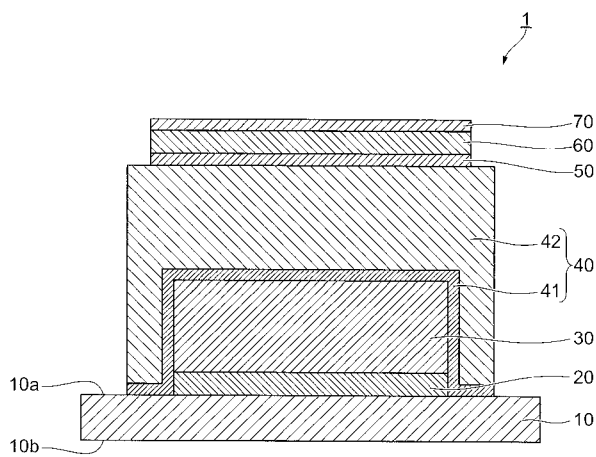
以上により、固体電解質層40を、 Li_3PO_4 からなる第1固体電解質層41および LiPON からなる第2固体電解質層42の2層構成とし、正極層30側に第1固体電解質層41を、保持層50側に第2固体電解質層42を、それぞれ配置することにより、容量維持率の低下を抑制できることがわかる。また、このような構造を採用することにより、内部抵抗の上昇を抑制できることもわかる。 50

【符号の説明】

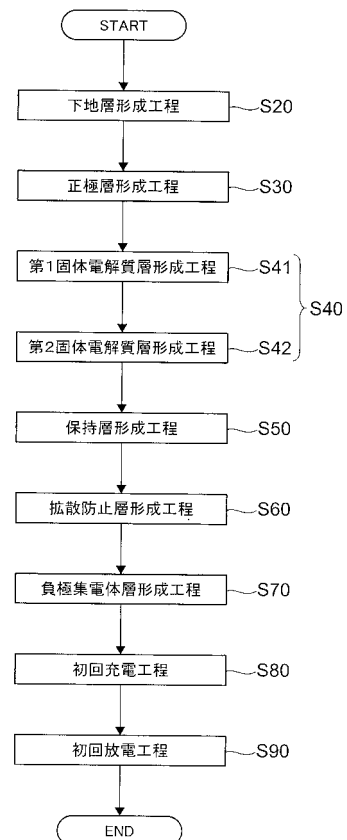
【0113】

1…リチウムイオン二次電池、10…基板、10a…表面、10b…裏面、20…下地層、30…正極層、40…固体電解質層、41…第1固体電解質層、42…第2固体電解質層、50…保持層、60…拡散防止層、70…負極集電体層

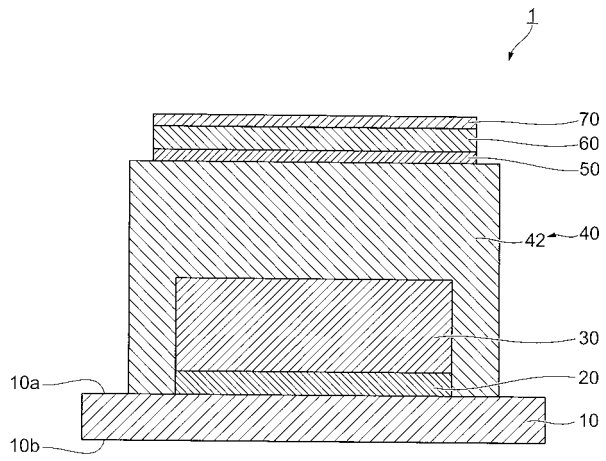
【図1】



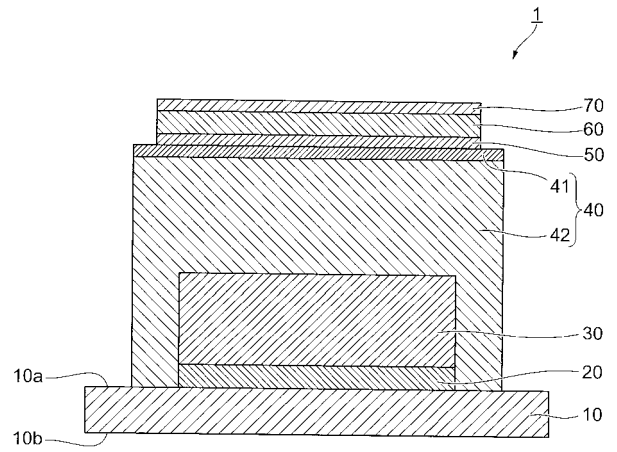
【図2】



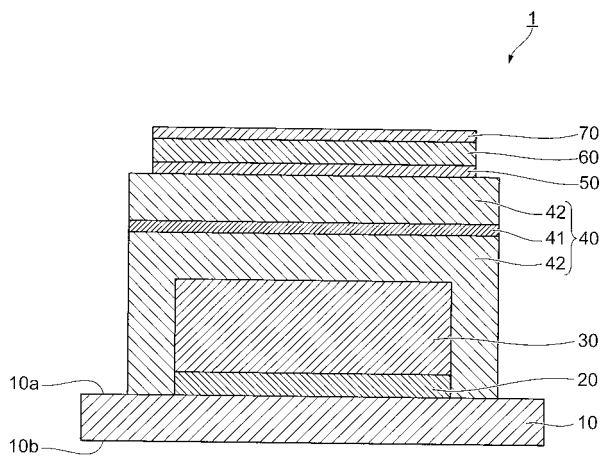
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【手続補正書】

【提出日】令和1年7月9日(2019.7.9)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質を含む正極層と、

L i ₃ P O ₄ を含む第1固体電解質層と、L i ₃ P O ₄ における酸素の一部を窒素で置換したL i P O Nを含む第2固体電解質層と、

負極活物質を含む負極層と

を順に有するリチウムイオン二次電池。

【請求項2】

前記第1固体電解質層の厚さは、前記第2固体電解質層の厚さよりも小さいことを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

前記第1固体電解質層および前記第2固体電解質層は、それぞれ、非晶質構造を有することを特徴とする請求項1または2記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

前記正極層は、L i N i O ₂ およびL i ₃ P O ₄ を含んでおり、前記正極層におけるL i N i O ₂ とL i ₃ P O ₄ との比率が、モル比で、9：1～3：2の範囲にあることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】

正極活物質を含む正極層と、

リチウム(L i)、リン酸塩(P O ₄ ³⁻)および窒素(N)を含む固体電解質層と、

負極活物質を含む負極層と

を順に備え、

前記固体電解質層は、

前記正極層と対峙する側の窒素の濃度が、前記負極層と対峙する側の窒素の濃度よりも低いこと

を特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項6】

前記固体電解質層は、前記正極層と対峙する側の窒素の濃度が、0%であることを特徴とする請求項5記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項7】

金属または合金からなる正極集電体層と、

L i N i O ₂ を含みL i ₃ P O ₄ を含まない下地層と、L i N i O ₂ およびL i ₃ P O ₄ を含む合材正極層と、L i ₃ P O ₄ を含みL i N i O ₂ を含まない第1固体電解質層と、L i ₃ P O ₄ における酸素の一部を窒素で置換したL i P O Nを含む第2固体電解質層と、

負極活物質を含む負極層と

を順に有するリチウムイオン二次電池。

【請求項8】

前記第2固体電解質層には、白金族元素(R u、R h、P d、O s、I r、P t)、金(A u)またはアルミニウム(A l)あるいはこれらの合金で構成される金属層が積層さ

れており、

前記負極層は、前記金属層を構成する金属と合金化したリチウムを含んでいることを特徴とする請求項7記載のリチウムイオン二次電池。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

さらに、他の観点から捉えると、本発明のリチウムイオン二次電池は、金属または合金からなる正極集電体層と、 LiNiO_2 を含み Li_3PO_4 を含まない下地層と、 LiNiO_2 および Li_3PO_4 を含む合材正極層と、 Li_3PO_4 を含み LiNiO_2 を含まない第1固体電解質層と、 Li_3PO_4 における酸素の一部を窒素で置換した LiPON を含む第2固体電解質層と、負極活物質を含む負極層とを順に有している。

このようなりチウムイオン二次電池において、前記第2固体電解質層には、白金族元素（Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt）、金（Au）またはアルミニウム（Al）あるいはこれらの合金で構成される金属層が積層されており、前記負極層は、前記金属層を構成する金属と合金化したリチウムを含んでいることを特徴とすることができる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

（保持層）

金属層の一例としての保持層50は、固体薄膜であって、充電時にはリチウムイオンを保持するとともに放電時にはリチウムイオンを放出する機能を備えるものである。ここで、本実施の形態の保持層50は、自身は負極活物質を含んでおらず、負極活物質として機能するリチウムを内部に保持するようになっている点が、一般的な負極層とは異なる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

ここで、本実施の形態では、拡散防止層60を、クロムおよびチタンの合金（CrTi）で構成している。また、拡散防止層60に用いることが可能な金属（合金）としては、CrTi以外に、 ZrCuAlNiPdP 、 CuZr 、 FeZr 、 TiZr 、 CoZrNb 、 NiNb 、 NiTiNb 、 NiP 、 CuP 、 NiPCu 、 NiTi 、 AlTi 、 FeSiB 、 AuSi 等を挙げることができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ04 AK02 AK03 AL12 AM12 BJ04 CJ22 DJ09 EJ03 HJ00
HJ02 HJ04
5H050 AA09 BA16 CA02 CA08 CB12 DA13 EA01 GA24 HA00 HA02
HA04