

(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2020-21674

(P2020-21674A)

(43) 公開日 令和2年2月6日(2020.2.6)

|                                       |                |             |
|---------------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                          | F I            | テーマコード (参考) |
| HO 1 M 10/052 (2010.01)               | HO 1 M 10/052  | 5 H O 2 9   |
| HO 1 M 10/0562 (2010.01)              | HO 1 M 10/0562 | 5 H O 5 0   |
| HO 1 M 4/36 (2006.01)                 | HO 1 M 4/36 C  |             |
| HO 1 M 4/38 (2006.01)                 | HO 1 M 4/38 Z  |             |
| HO 1 M 4/62 (2006.01)                 | HO 1 M 4/62 Z  |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 18 頁) 最終頁に続く |                |             |

|           |                              |          |                           |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2018-145907 (P2018-145907) | (71) 出願人 | 000003207                 |
| (22) 出願日  | 平成30年8月2日 (2018.8.2)         |          | トヨタ自動車株式会社                |
|           |                              |          | 愛知県豊田市トヨタ町1番地             |
|           |                              | (74) 代理人 | 100101203                 |
|           |                              |          | 弁理士 山下 昭彦                 |
|           |                              | (74) 代理人 | 100104499                 |
|           |                              |          | 弁理士 岸本 達人                 |
|           |                              | (74) 代理人 | 100129838                 |
|           |                              |          | 弁理士 山本 典輝                 |
|           |                              | (72) 発明者 | 藤野 志寿香                    |
|           |                              |          | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 |
|           |                              | (72) 発明者 | 岩崎 正博                     |
|           |                              |          | 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 |
|           |                              | 最終頁に続く   |                           |

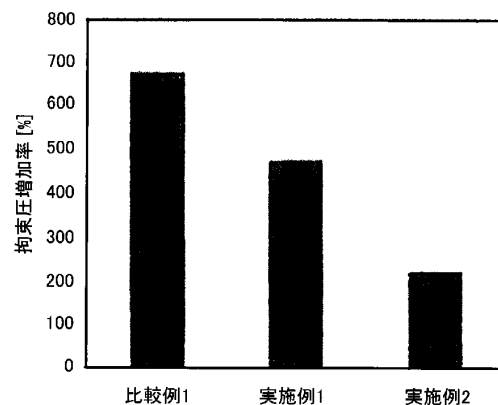
(54) 【発明の名称】 全固体電池およびその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】本開示は、充放電による体積変化を低減した全固体電池を提供することを主目的とする。

【解決手段】本開示においては、正極層と、負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された固体電解質層を有する全固体電池であって、上記負極層は、平均粒径が2.6 μm未満であるSi系活物質、および、第一固体電解質を含有する、全固体電池を提供することにより、上記課題を解決する。

【選択図】 図8



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

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を有する全固体電池であって、

前記負極層は、平均粒径が  $2.6 \mu\text{m}$  未満である  $\text{Si}$  系活物質、および、第一固体電解質を含有する、全固体電池。

## 【請求項 2】

前記  $\text{Si}$  系活物質の表面に、第二固体電解質を含有する被覆層が形成されている、請求項 1 に記載の全固体電池。

## 【請求項 3】

前記被覆層の被覆率が、 $70\%$  以上である、請求項 2 に記載の全固体電池。

## 【請求項 4】

前記被覆層の厚さが、 $30 \text{ nm}$  以下である、請求項 2 または請求項 3 に記載の全固体電池。

## 【請求項 5】

前記被覆層が、導電材を含有する、請求項 2 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の全固体電池。

## 【請求項 6】

前記導電材の比表面積が、 $370 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上である、請求項 5 に記載の全固体電池。

## 【請求項 7】

前記負極層の断面において、面積が  $0.1 \mu\text{m}^2$  以下である細孔を微小細孔とした場合に、単位面積当たりの前記微小細孔の数が、 $5 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$  以上である、請求項 1 から請求項 6 までのいずれかの請求項に記載の全固体電池。

## 【請求項 8】

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を有する全固体電池の製造方法であって、

平均粒径が  $2.6 \mu\text{m}$  未満の  $\text{Si}$  系活物質を準備する準備工程と、

前記  $\text{Si}$  系活物質および第一固体電解質を含有する負極合材を用いて、前記負極層を形成する負極層形成工程と、

を有する、全固体電池の製造方法。

## 【請求項 9】

前記準備工程において、前記  $\text{Si}$  系活物質および第二固体電解質を含有する混合物に対して圧縮せん断処理を行うことにより、前記  $\text{Si}$  系活物質の表面に、前記第二固体電解質を含有する被覆層を形成する、請求項 8 に記載の全固体電池の製造方法。

## 【請求項 10】

前記混合物において、前記  $\text{Si}$  系活物質の平均粒径が、前記第二固体電解質の平均粒径よりも小さい、請求項 9 に記載の全固体電池の製造方法。

## 【請求項 11】

前記圧縮せん断処理における周速が、 $26.4 \text{ m/s}$  以上である、請求項 9 または請求項 10 に記載の全固体電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本開示は、全固体電池およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

全固体電池は、正極層および負極層の間に固体電解質層を有する電池であり、可燃性の有機溶媒を含む電解液を有する液系電池に比べて、安全装置の簡素化が図りやすいという利点を有する。

## 【0003】

10

20

30

40

50

特許文献 1 には、固体電解質層を構成する固体電解質と、活物質層を構成する活物質との粒径比（固体電解質の粒径 / 活物質の粒径）が 3 . 0 から 1 0 . 0 の範囲であるリチウムイオン二次電池が開示されている。この技術は、活物質層と固体電解質層との界面抵抗が低いリチウムイオン二次電池を提供することを目的としている。

【 0 0 0 4 】

特許文献 2 には、活物質粒子（チタン酸リチウム）と、固体電解質粒子とを含有する活物質層を備える電極であって、固体電解質粒子の平均粒径  $S_g$  が、活物質粒子の平均粒径  $T_g$  よりも小さい電極が開示されている。また、特許文献 3 には、活物質粒子（例えば黒鉛）に硫化物系固体電解質を被覆してなる複合活物質粒子と、繊維状の導電材と、複合活物質粒子よりも平均粒径の小さい硫化物系固体電解質粒子と、を含む電極合材が開示されている。特許文献 4 には、活物質粒子表面の全部又は一部を被覆する酸化物系固体電解質を含有する複合粒子と、複合粒子表面の 7 6 . 0 % 以上をさらに被覆する硫化物系固体電解質と、を備える複合活物質が開示されている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 6 - 0 0 1 5 9 8 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 2 - 2 4 3 6 4 4 号公報

【 特許文献 3 】 特開 2 0 1 6 - 2 0 7 4 1 8 号公報

【 特許文献 4 】 特開 2 0 1 4 - 1 5 4 4 0 7 号公報

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

$S i$  粒子は理論容量が大きく、電池の高エネルギー密度化に有効である。その反面、 $S i$  粒子は、充放電による体積変化が大きく、容量が低下しやすい。

【 0 0 0 7 】

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、充放電による体積変化を低減した全固体電池を提供することを主目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するために、本開示においては、正極層と、負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された固体電解質層を有する全固体電池であって、上記負極層は、平均粒径が  $2.6 \mu m$  未満である  $S i$  系活物質、および、第一固体電解質を含有する、全固体電池を提供する。

30

【 0 0 0 9 】

本開示によれば、負極活物質として特定の  $S i$  系活物質を用いることで、充放電による体積変化を低減した全固体電池とすることができる。

【 0 0 1 0 】

上記開示においては、上記  $S i$  系活物質の表面に、第二固体電解質を含有する被覆層が形成されていてもよい。

40

【 0 0 1 1 】

上記開示においては、上記被覆層の被覆率が、7 0 % 以上であってもよい。

【 0 0 1 2 】

上記開示においては、上記被覆層の厚さが、3 0 n m 以下であってもよい。

【 0 0 1 3 】

上記開示においては、上記被覆層が、導電材を含有していてもよい。

【 0 0 1 4 】

上記開示においては、上記導電材の比表面積が、 $370 m^2 / g$  以上であってもよい。

【 0 0 1 5 】

上記開示では、上記負極層の断面において、面積が  $0.1 \mu m^2$  以下である細孔を微小

50

細孔とした場合に、単位面積当たりの上記微小細孔の数が、 $5 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$  以上であってもよい。

【0016】

また、本開示においては、正極層と、負極層と、上記正極層および上記負極層の間に形成された固体電解質層を有する全固体電池の製造方法であって、平均粒径が $2.6 \mu\text{m}$ 未満のSi系活物質を準備する準備工程と、上記Si系活物質および第一固体電解質を含有する負極合材を用いて、上記負極層を形成する負極層形成工程と、を有する、全固体電池の製造方法を提供する。

【0017】

本開示によれば、特定のSi系活物質を用いて負極層を形成することで、充放電による体積変化を低減した全固体電池を得ることができる。

10

【0018】

上記開示では、上記準備工程において、上記Si系活物質および第二固体電解質を含有する混合物に対して圧縮せん断処理を行うことにより、上記Si系活物質の表面に、上記第二固体電解質を含有する被覆層を形成してもよい。

【0019】

上記開示では、上記混合物において、上記Si系活物質の平均粒径が、上記第二固体電解質の平均粒径よりも小さくてもよい。

【0020】

上記開示において、上記圧縮せん断処理における周速が、 $26.4 \text{ m/s}$  以上であってもよい。

20

【発明の効果】

【0021】

本開示における全固体電池は、充放電による体積変化を低減できるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本開示における全固体電池の一例を示す概略断面図である。

【図2】本開示における全固体電池の製造方法の一例を示すフローチャートである。

【図3】実施例2で作製した被覆活物質に対するSEM観察の結果である。

30

【図4】実施例1で作製した負極層の断面に対するSEM観察の結果である。

【図5】実施例2で作製した負極層の断面に対するSEM観察の結果である。

【図6】比較例1で作製した負極層の断面に対するSEM観察の結果である。

【図7】実施例1、2および比較例1で作製した負極層における細孔分布である。

【図8】実施例1、2および比較例1で得られた積層セルに対する拘束圧増加率の結果である。

【図9】微小細孔の数と、拘束圧増加率との関係を示すグラフである。

【図10】導電材の比表面積と、内部抵抗との関係を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0023】

40

以下、本開示における全固体電池およびその製造方法について、詳細に説明する。

【0024】

A. 全固体電池

図1は、本開示における全固体電池の一例を示す概略断面図である。図1に示す全固体電池10は、正極層1と、負極層2と、正極層1および負極層2の間に形成された固体電解質層3とを有する。さらに、全固体電池10は、正極層1の集電を行う正極集電体4と、負極層2の集電を行う負極集電体5とを有する。なお、特に図示しないが、全固体電池10は、公知の外装体を有することが好ましい。本開示においては、負極層2が、所定のSi系活物質と、第一固体電解質とを含有することを一つの特徴とする。

【0025】

50

本開示によれば、負極活物質として特定のSi系活物質を用いることで、充放電による体積変化を低減した全固体電池とすることができる。全固体電池の性能は、活物質、導電材および固体電解質の固固界面の接合状態によって大きく影響される。一方、Si系活物質は、例えば急速充電が可能な次世代材料であるが、充放電による体積変化が大きいため、強固な固固界面を維持することが難しい。また、充電時の膨張による内部圧力の上昇は、拘束治具の大型化を招きやすい。これに対して、本開示においては、平均粒径が小さいSi系活物質を用いることで、充放電による体積変化を低減した全固体電池を得ることができる。そのため、強固な固固界面を維持でき、サイクル特性、容量特性等の電池特性を向上させることができる。さらに、拘束治具の大型化も抑制できる。

#### 【0026】

ここで、平均粒径が大きいSi系活物質を用いると、Si系活物質同士が接触することによりブリッジが形成されやすい。ブリッジが形成されると、膨張したSi系活物質の影響が、負極層全体の膨張として現れやすい。これに対して、本開示においては、平均粒径が小さいSi系活物質を用いることで、Si系活物質同士のブリッジの形成を抑制できる。そのため、膨張したSi系活物質の一部が、例えば負極層の細孔（空隙）に侵入することで、負極層全体としての膨張が緩和されやすい。その結果、充放電による体積変化を低減した全固体電池とすることができる。

#### 【0027】

後述するように、本開示においては、Si系活物質の表面を、固体電解質を含有する被覆層で被覆することで、充放電による体積変化を低減できることを確認した。また、本開示においては、微小細孔の数を多くすることが、充放電による体積変化の低減に有効であることを確認した。さらに、被覆層に含まれる導電材の比表面積を大きくすることが、内部抵抗の低減に有効であることを確認した。これらの効果は、従来知られていない異質な効果である。

#### 【0028】

##### 1. 負極層

負極層は、Si系活物質および第一固体電解質を含有する。また、負極層は、必要に応じて、第一導電材およびバインダーの少なくとも一つを含有していてもよい。また、後述するように、Si系活物質の表面には、第二固体電解質および第二導電材を含有する被覆層が形成されていてもよい。なお、本開示においては、第一固体電解質または第二固体電解質を、単に固体電解質と称する場合がある。同様に、本開示においては、第一導電材または第二導電材を、単に導電材と称する場合がある。

#### 【0029】

##### (1) 負極活物質

負極層は、負極活物質として、Si系活物質を含有する。Si系活物質は、Liと合金化可能な活物質であることが好ましい。Si系活物質としては、例えば、Si単体、Si合金、Si酸化物が挙げられる。Si合金は、Si元素を主成分として含有することが好ましい。Si合金中のSi元素の割合は、例えば、50mol%以上であってもよく、70mol%以上であってもよく、90mol%以上であってもよい。Si酸化物としては、例えばSiO<sub>2</sub>が挙げられる。

#### 【0030】

負極層は、負極活物質として、Si系活物質のみを含有していてもよく、他の活物質を含有していてもよい。後者の場合、全ての負極活物質におけるSi系活物質の割合が、50重量%以上であってもよく、70重量%以上であってもよく、90重量%以上であってもよい。

#### 【0031】

Si系活物質の平均粒径は、通常、2.6μm未満であり、1.5μm以下であってもよく、1.0μm以下であってもよく、0.5μm以下であってもよい。一方、Si系活物質の平均粒径は、例えば1nm以上である。なお、Si系活物質の平均粒径は、D<sub>50</sub>として定義でき、例えば、レーザー回折式粒度分布計、走査型電子顕微鏡（SEM）によ

10

20

30

40

50

る測定から算出できる。SEMによる測定の場合は、サンプル数が多いことが好ましく、例えば50以上であり、100以上であってもよい。

【0032】

また、Si系活物質の表面に、第二固体電解質を含有する被覆層が形成されていてもよい。すなわち、負極層は、負極活物質として、Si系活物質と、上記Si系活物質の表面を被覆し、第二固体電解質を含有する被覆層とを有する被覆活物質を含有していてもよい。Si系活物質の表面に被覆層が存在することで、後述する微小細孔が生じやすくなり、充放電による体積変化を低減できる。

【0033】

被覆層は、第二固体電解質を含有する。第二固体電解質については、後述する第一固体電解質と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、第二固体電解質と、第一固体電解質とは、同じ材料であってもよく、異なる材料であってもよい。本開示においては、第二固体電解質が硫化物固体電解質であることが好ましい。硫化物固体電解質はS元素を含有する柔らかい材料であり、プレス時に微小細孔を形成しやすいからである。

【0034】

被覆層における第二固体電解質の含有量は、Si系活物質を100重量部とした場合に、例えば1重量部以上であり、5重量部以上であってもよく、10重量部以上であってもよい。一方、被覆層における第二固体電解質の含有量は、Si系活物質を100重量部とした場合に、例えば63重量部以下であり、41重量部以下であってもよい。

【0035】

被覆層は、第二固体電解質に加えて、第二導電材を含有することが好ましい。被覆層における電子伝導性が向上するからである。第二導電材としては、例えば、炭素材料、金属材料が挙げられる。炭素材料としては、例えば、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)、カーボンナノチューブ(CNT)、カーボンナノファイバー(CNF)が挙げられる。金属材料としては、例えば、Ni、Cu、Fe、SUSが挙げられる。また、第二導電材の形状としては、例えば、球状、繊維状が挙げられる。

【0036】

第二導電材の比表面積は、大きいことが好ましい。第二導電材の比表面積は、例えば $90\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、 $140\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよく、 $370\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であってもよい。一方、第二導電材の比表面積は、例えば $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である。第二導電材の比表面積は、例えばBET法により求めることができる。

【0037】

被覆層における第二導電材の含有量は、Si系活物質を100重量部とした場合に、例えば0.1重量部以上であり、0.5重量部以上であってもよい。一方、被覆層における第二導電材の含有量は、Si系活物質を100重量部とした場合に、例えば5重量部以下であり、3重量部以下であってもよい。

【0038】

被覆層の被覆率は、例えば70%以上であり、75%以上であってもよく、80%以上であってもよい。一方、被覆層の被覆率は、100%であってもよく、100%未満であってもよい。被覆層の被覆率は、X線光電子分光法(XPS)測定により求めることができる。

【0039】

被覆層の厚さは、例えば0.1nm以上であり、1nm以上であってもよい。一方、被覆層の厚さは、例えば50nm以下であり、30nm以下であってもよい。被覆層の厚さは、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察で求めることができる。

【0040】

負極層における負極活物質の割合は、例えば、20重量%以上であり、30重量%以上であってもよく、40重量%以上であってもよい。一方、負極活物質の割合は、例えば、80重量%以下であり、70重量%以下であってもよく、60重量%以下であってもよい。

。

10

20

30

40

50

## 【0041】

## (2) 第一固体電解質

負極層は、必要に応じて、第一固体電解質を含有していてもよい。第一固体電解質とは、被覆活物質の被覆層に含まれる固体電解質（第二固体電解質）以外の固体電解質をいう。

## 【0042】

第一固体電解質としては、例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、窒化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質等の無機固体電解質が挙げられる。

## 【0043】

硫化物固体電解質としては、例えば、Li元素、X元素（Xは、P、As、Sb、Si、Ge、Sn、B、Al、Ga、Inの少なくとも一種である）、および、S元素を含有する固体電解質が挙げられる。また、硫化物固体電解質は、O元素およびハロゲン元素の少なくとも一方をさらに含有していてもよい。ハロゲン元素としては、例えば、F元素、Cl元素、Br元素、I元素が挙げられる。

## 【0044】

硫化物固体電解質は、Li元素、A元素（Aは、P、As、Sb、Si、Ge、AlおよびBの少なくとも一種である）、およびS元素を含有するイオン伝導体を備えることが好ましい。さらに、上記イオン伝導体は、Li含量が高いことが好ましい。また、上記イオン伝導体は、オルト組成のアニオン構造（ $PS_4^{3-}$ 構造、 $SiS_4^{4-}$ 構造、 $GeS_4^{4-}$ 構造、 $AlS_3^{3-}$ 構造、 $BS_3^{3-}$ 構造）をアニオンの主成分として有することが好ましい。化学安定性の高いからである。オルト組成のアニオン構造の割合は、イオン伝導体における全アニオン構造に対して、70mol%以上であることが好ましく、90mol%以上であることがより好ましい。オルト組成のアニオン構造の割合は、例えば、ラマン分光法、NMR、XPSにより決定することができる。

## 【0045】

硫化物固体電解質は、上記イオン伝導体に加えて、ハロゲン化リチウムを含有していてもよい。ハロゲン化リチウムとしては、例えば、LiF、LiCl、LiBrおよびLiIが挙げられ、中でも、LiCl、LiBrおよびLiIが好ましい。硫化物固体電解質におけるLiX（X = F、I、Cl、Br）の割合は、例えば5mol%以上であり、15mol%以上であってもよい。一方、上記LiXの割合は、例えば30mol%以下であり、25mol%以下であってもよい。

## 【0046】

硫化物固体電解質の具体例としては、 $xLi_2S \cdot (100 - x)P_2S_5$ （70 < x < 80）、 $yLiI \cdot zLiBr \cdot (100 - y - z)(xLi_2S \cdot (100 - x)P_2S_5)$ （70 < x < 80、0 < y < 30、0 < z < 30）が挙げられる。

## 【0047】

硫化物固体電解質は、ガラス系硫化物固体電解質であってもよく、ガラスセラミックス系硫化物固体電解質であってもよい。ガラス系硫化物固体電解質は、原料をガラス化することにより得ることができる。ガラスセラミックス系硫化物固体電解質は、例えば、上述したガラス系硫化物固体電解質を熱処理することにより得ることができる。

## 【0048】

また、硫化物固体電解質は、所定の結晶構造を有することが好ましい。結晶構造としては、例えば、Thio-LISICON型結晶構造、LGPS型結晶構造、アルジロダイト型結晶構造が挙げられる。Thio-LISICON型結晶構造を有する硫化物固体電解質としては、例えば、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$ が挙げられる。また、LGPS型結晶構造を有する硫化物固体電解質としては、例えば、 $Li_{(4-x)}Ge_{(1-x)}P_xS_4$ （xは、0 < x < 1を満たす）が挙げられる。なお、GeおよびPの少なくとも一方の代わりに、Sb、Si、Sn、B、Al、Ga、In、Ti、Zr、V、Nbを用いてもよい。また、Liの一部を、Na、K、Mg、Ca、Znに置換してもよい。さらに、Sの一部をハロゲン（F、Cl、Br、I）に置換してもよい。アルジロダイト型結晶構造を有する硫化

10

20

30

40

50

物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_{7-x-2y}\text{PS}_{6-x-y}\text{X}_y$ 、 $\text{Li}_{8-x-2y}\text{SiS}_{6-x-y}\text{X}_y$ 、 $\text{Li}_{8-x-2y}\text{GeS}_{6-x-y}\text{X}_y$  が挙げられる。なお、Xは、F、Cl、Br、Iの少なくとも一種であり、xおよびyは、0 < x、0 < yを満たす。

#### 【0049】

また、酸化物固体電解質としては、例えば、Li元素、Y元素（Yは、Nb、B、Al、Si、P、Ti、Zr、Mo、W、Sの少なくとも一種である）、および、O元素を含有する固体電解質が挙げられる。具体例としては、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-x}\text{Nb}_x)\text{O}_{12}$ （0 < x < 2）、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$  等のガーネット型固体電解質； $(\text{Li}, \text{La})\text{TiO}_3$ 、 $(\text{Li}, \text{La})\text{NbO}_3$ 、 $(\text{Li}, \text{Sr})(\text{Ta}, \text{Zr})\text{O}_3$  等のペロブスカイト型固体電解質； $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ti})(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ga})(\text{PO}_4)_3$  のナシコン型固体電解質； $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiPON}$ （ $\text{Li}_3\text{PO}_4$ のOの一部をNで置換した化合物）等のLi-P-O系固体電解質； $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ のOの一部をCで置換した化合物等のLi-B-O系固体電解質が挙げられる。また、窒化物固体電解質としては、例えば $\text{Li}_3\text{N}$ が挙げられる。また、ハロゲン化物固体電解質としては、例えば $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_3\text{YCl}_6$ が挙げられる。

#### 【0050】

第一固体電解質の形状としては、例えば、粒子状が挙げられる。第一固体電解質の平均粒径は、特に限定されないが、例えば0.05 μm以上であり、0.1 μm以上であってもよい。一方、第一固体電解質の平均粒径は、例えば50 μm以下であり、20 μm以下であってもよい。なお、第一固体電解質の平均粒径は、 $D_{50}$ として定義でき、例えば、レーザー回折式粒度分布計、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定から算出できる。SEMによる測定の場合は、サンプル数が多いことが好ましく、例えば50以上であり、100以上であってもよい。また、第一固体電解質の平均粒径は、Si系活物質の平均粒径よりも大きいことが好ましい。

#### 【0051】

負極層における第一固体電解質の割合は、例えば1重量%以上であり、10重量%以上であってもよい。一方、負極層における第一固体電解質の割合は、例えば60重量%以下であり、50重量%以下であってもよい。

#### 【0052】

##### （3）第一導電材

負極層は、必要に応じて、第一導電材を含有していてもよい。第一導電材とは、被覆活物質の被覆層に含まれる導電材（第二導電材）以外の導電材をいう。なお、第一導電材については、上述した第二導電材と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、第一導電材と、第二導電材とは、同じ材料であってもよく、異なる材料であってもよい。

#### 【0053】

負極層における第一導電材の割合は、例えば10重量%以下であり、7重量%以下であってもよく、5重量%以下であってもよい。一方、負極層における第一導電材の割合は、例えば0.1重量%以上である。

#### 【0054】

##### （4）バインダー

負極層は、必要に応じて、バインダーを含有していてもよい。バインダーとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン-ポリヘキサフルオロプロピレン共重合体（PVDF-HFP）、フッ素ゴム等のフッ化物系バインダー、ブタジエンゴム、水素化ブタジエンゴム、スチレンブタジエンゴム（SBR）、水素化スチレンブタジエンゴム、ニトリルブタジエンゴム、水素化ニトリルブタジエンゴム、エチレンプロピレンゴム等のゴム系バインダーが挙げられる。また、アクリル系バインダーを用いてもよい。

#### 【0055】

負極層におけるバインダーの割合は、例えば 10 重量%以下であり、5 重量%以下であってもよく、3 重量%以下であってもよい。一方、負極層におけるバインダーの割合は、例えば 0.1 重量%以上である。

【0056】

#### (5) 負極層

本開示における負極層は、微小細孔を多く有していることが好ましい。充放電による体積変化をより抑制できるからである。ここで、負極層の断面において、面積が  $0.1 \mu\text{m}^2$  以下である細孔を微小細孔とする。本開示において、単位面積当たりの微小細孔の数は、例えば  $4 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$  以上であり、 $5 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$  以上であってもよく、 $6 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$  以上であってもよく、 $8 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$  以上であってもよく、 $10 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$  以上であってもよい。一方、単位面積当たりの微小細孔の数は、特に限定されないが、例えば  $100 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$  以下である。

10

【0057】

単位面積当たりの微小細孔の数は、以下の方法で測定できる。まず、負極層の断面を露出させ、電界放射型走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いて、倍率 20000 倍、評価面積  $4 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$  の条件で観察する。次に、目視にて細孔 (空隙) を特定する。この際、細孔のサイズは問わずに細孔を特定する。なお、目視では、概ね  $0.0003 \mu\text{m}^2$  以上の細孔であれば、細孔として判別可能である。次に、特定された細孔に対して、画像処理により、各々の細孔の面積を求め、単位面積 ( $1 \mu\text{m}^2$ ) 当たりの微小細孔 (面積が  $0.1 \mu\text{m}^2$  以下である細孔) の数を求める。多くの SEM 画像に基づいて、単位面積当たりの微小細孔の数を求めることが好ましく、SEM 画像のサンプル数は、例えば 10 以上であり、100 以上であってもよく、300 以上であってもよい。

20

【0058】

負極層の厚さは、例えば、 $0.1 \mu\text{m}$  以上、 $1000 \mu\text{m}$  以下である。

【0059】

#### 2. 正極層

正極層は、少なくとも正極活物質を含有する層である。また、正極層は、必要に応じて、固体電解質、導電材およびバインダーの少なくとも一つを含有していてもよい。

【0060】

正極活物質は、Si 系活物質よりも貴な電位で充放電反応が生じる活物質である。正極活物質としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $0 < x$ 、 $0 < y$ )、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2$  等の層状岩塩型酸化物、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$  ( $x+y < 2$ 、M は Al、Mg、Co、Fe、Ni および Zn の少なくとも一種)、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$  等のスピネル型酸化物、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  等のチタン酸リチウム、 $\text{LiMPO}_4$  (M は、Fe、Mn、Co および Ni の少なくとも一種) 等のリン酸金属リチウム、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$  等の遷移金属酸化物、 $\text{TiS}_2$  等のチタン硫化物、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB)、高配向性グラファイト (HOPG)、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素材料が挙げられる。

30

【0061】

本開示においては、正極活物質が酸化物活物質であることが好ましい。酸化物活物質は、一般的に高容量だからである。

40

【0062】

また、正極活物質の表面に、Li イオン伝導性酸化物を含有する保護層が形成されていてもよい。正極物活物質と、固体電解質との反応を抑制できるからである。Li イオン伝導性酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ 、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{WO}_4$  が挙げられる。保護層の被覆率は、例えば 70% 以上であり、80% 以上であってもよく、90% 以上であってもよい。保護層の厚さは、例えば  $0.1 \text{ nm}$  以上で

50

あり、1 nm以上であってもよい。一方、保護層の厚さは、例えば100 nm以下であり、20 nm以下であってもよい。

#### 【0063】

正極活物質の形状としては、例えば、粒子状が挙げられる。正極活物質の平均粒径は、特に限定されないが、例えば10 nm以上であり、100 nm以上であってもよい。一方、正極活物質の平均粒径は、例えば50  $\mu$ m以下であり、20  $\mu$ m以下であってもよい。なお、正極活物質の平均粒径は、 $D_{50}$ として定義でき、例えば、レーザー回折式粒度分布計、走査型電子顕微鏡（SEM）による測定から算出できる。SEMによる測定の場合は、サンプル数が多いことが好ましく、例えば50以上であり、100以上であってもよい。

10

#### 【0064】

正極層における正極活物質の割合は、例えば、20重量%以上であり、30重量%以上であってもよく、40重量%以上であってもよい。一方、正極活物質の割合は、例えば、80重量%以下であり、70重量%以下であってもよく、60重量%以下であってもよい。

#### 【0065】

正極層に用いられる固体電解質、導電材およびバインダーについては、上記「1. 負極層」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

#### 【0066】

正極層の厚さは、例えば、0.1  $\mu$ m以上、1000  $\mu$ m以下である。

20

#### 【0067】

### 3. 固体電解質層

固体電解質層は、正極層および負極層の間に形成される層であり、固体電解質を少なくとも含有し、必要に応じてバインダーを含有していてもよい。固体電解質およびバインダーについては、上記「1. 負極層」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、固体電解質層の厚さは、例えば、0.1  $\mu$ m以上、1000  $\mu$ m以下である。

#### 【0068】

### 4. その他の構成

本開示における全固体電池は、上述した負極層、正極層および固体電解質層を少なくとも有する。さらに通常は、正極層の集電を行う正極集電体、および、負極層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えば、SUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボンが挙げられる。一方、負極集電体の材料としては、例えば、SUS、銅、ニッケルおよびカーボンが挙げられる。なお、正極集電体および負極集電体の厚さ、形状については、全固体電池の用途に応じて適宜選択することが好ましい。

30

#### 【0069】

また、本開示における全固体電池は、正極層、固体電解質層および負極層に対して、厚さ方向に沿って拘束圧を付与する拘束治具をさらに有していてもよい。拘束治具としては、公知の治具を用いることができる。拘束圧は、例えば0.1 MPa以上であり、1 MPa以上であってもよく、5 MPa以上であってもよい。一方、拘束圧は、例えば100 MPa以下であり、50 MPa以下であってもよく、20 MPa以下であってもよい。

40

#### 【0070】

### 5. 全固体電池

本開示における全固体電池は、通常、正極層および負極層の間を金属イオンが伝導する電池であり、リチウムイオン電池であることが好ましい。また、本開示における全固体電池は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよいが、中でも二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。二次電池には、二次電池の一次電池的使用（初回充電のみを目的とした使用）も含まれる。

#### 【0071】

また、本開示における全固体電池は、単電池であってもよく、積層電池であってもよい

50

。積層電池は、モノポーラ型積層電池（並列接続型の積層電池）であってもよく、バイポーラ型積層電池（直列接続型の積層電池）であってもよい。全固体電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型が挙げられる。

#### 【0072】

##### B．全固体電池の製造方法

図2は、本開示における全固体電池の製造方法の一例を示すフローチャートである。図2においては、まず、特定のSi系活物質を準備する（準備工程）。次に、Si系活物質および第一固体電解質を含有する負極合材を用いて、負極層を形成する（負極層工程）。また、公知の方法に基づいて、正極層および固体電解質層を形成する（正極層形成工程、固体電解質層形成工程）。正極層、固体電解質層および負極層をこの順に積層することで、全固体電池が得られる。なお、各層を製造する順番、各層を積層する順番は、特に限定されない。

10

#### 【0073】

本開示によれば、特定のSi系活物質を用いて負極層を形成することで、充放電による体積変化を低減した全固体電池を得ることができる。

#### 【0074】

##### 1．準備工程

準備工程は、特定のSi系活物質を準備する工程である。本開示においては、Si系活物質の表面に、上述した被覆層が形成されていてもよい。すなわち、上述した被覆活物質を準備してもよい。被覆活物質は、自ら作製してもよく、他者から購入してもよい。

20

#### 【0075】

本開示においては、Si系活物質および第二固体電解質を含有する混合物に対して圧縮せん断処理を行うことにより、Si系活物質の表面に、第二固体電解質を含有する被覆層を形成することが好ましい。これにより、上述した被覆活物質が得られる。

#### 【0076】

上記混合物において、Si系活物質の平均粒径は、第二固体電解質の平均粒径よりも小さいことが好ましい。第二固体電解質の平均粒径（A）に対する、Si系活物質の平均粒径（B）の割合（ $B/A$ ）は、例えば0.9以下であり、0.6以下であってもよく、0.4以下であってもよい。一方、割合（ $B/A$ ）は、例えば0.05以上である。

#### 【0077】

圧縮せん断処理は、ブレードを回転させることにより、ブレードと、容器の壁面との間に存在する混合物に圧縮せん断エネルギーを与える機械的混練処理であることが好ましい。回転ブレードを用いた圧縮せん断処理は、典型的には、破碎メディア（例えば、ボール、ビーズ等）を用いないメディアレスの処理である。そのため、破碎メディアを用いた場合に比べて、Si系活物質への機械的ダメージおよび熱的ダメージを小さくすることができる。

30

#### 【0078】

圧縮せん断処理装置としては、例えば、メカノフュージョンシステム、ハイブリダイゼーションシステムが挙げられる。圧縮せん断処理装置としては、例えば、ノビルタ（ホソカワミクロン社製）、COMPOSI（日本コークス工業社製）が挙げられる。また、ブレードの材質としては、例えば、セラミックス、ガラス、金属が挙げられる。また、圧縮せん断処理は、乾式で行なってもよく、湿式で行なってもよい。

40

#### 【0079】

圧縮せん断処理におけるブレード周速は、例えば6 m/s以上であり、9 m/s以上であってもよく、26.4 m/s以上であってもよい。ブレード周速が小さすぎると、被覆に時間がかかり、生産性が低下する可能性がある。一方、ブレード周速は、例えば30 m/s以下である。ブレード周速が大きすぎると、冷却装置が大きくなり、コストが高くなる可能性がある。なお、ブレード周速は、ローターに配置されたブレードの最外周の周速である。また、ブレードの回転数は、例えば500 rpm以上であり、1000 rpm以上であってもよく、2000 rpm以上であってもよい。一方、ブレードの回転数は、例

50

例えば5000rpm以下であり、4000rpm以下であってもよい。

【0080】

ブレードと容器の壁面との距離は、例えば0.1mm以上であり、0.2mm以上であってもよく、0.5mm以上であってもよい。一方、ブレードと容器の壁面との距離は、例えば5mm以下であり、2mm以下であってもよい。また、圧縮せん断処理の処理時間は、例えば5分間以上であり、10分間以上であってもよい。一方、圧縮せん断処理の処理時間は、例えば30分間以下であり、20分間以下であってもよい。

【0081】

2. 負極層形成工程

負極層形成工程は、Si系活物質および第一固体電解質を含有する負極合材を用いて、上記負極層を形成する工程である。

10

【0082】

負極合材は、Si系活物質および第一固体電解質を少なくとも含有し、さらに、第一導電材およびバインダーの少なくとも一つをさらに含有していてもよい。また、上述したように、Si系活物質の表面には、被覆層が形成されていてもよい。すなわち、負極合材は、上述した被覆活物質を含有していてもよい。これらの材料については、上記「A. 全固体電池」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

【0083】

また、負極合材は、分散媒を含有していてもよく、含有していなくてもよい。分散媒は、Si系活物質および第一固体電解質との反応性が低いことが好ましい。分散媒としては、例えば、酪酸ブチル、ジブチルエーテル、ヘプタンが挙げられる。なお、分散媒を含有する負極合材を、負極スラリーと称する場合がある。

20

【0084】

負極層の形成方法としては、公知の任意の方法を採用することができる。負極層の形成方法としては、例えば、負極スラリーを塗工して乾燥させる方法が挙げられる。負極スラリーは、例えば、負極合材（分散媒を含有する負極合材）を混練することにより得られる。混練方法としては、例えば、超音波ホモジナイザー、振とう器、薄膜旋廻型ミキサー、ディゾルバー、ホモミキサー、ニーダー、ロールミル、サンドミル、アトライター、ボールミル、パイプレーターミル、高速インペラーミルが挙げられる。また、負極スラリーの塗工方法としては、例えば、ドクターブレード法、ダイコート法、グラビアコート法、スプレー塗工法、静電塗工法、バー塗工法が挙げられる。

30

【0085】

本開示においては、層状に形成された負極合材をプレスすることにより、負極層を形成することが好ましい。プレス圧は、例えば0.5ton/cm<sup>2</sup>以上であり、1ton/cm<sup>2</sup>以上であってもよく、2ton/cm<sup>2</sup>以上であってもよい。一方、プレス圧は、例えば10ton/cm<sup>2</sup>以下である。プレス方法としては、例えば、平板プレス、ロールプレスが挙げられる。また、プレス時に熱処理を行ってもよい。

【0086】

3. その他の工程

本開示における全固体電池の製造方法は、通常、正極層形成工程および固体電解質層形成工程を有する。正極層の形成方法および固体電解質層の形成方法については、公知の任意の方法を採用することができる。また、これらの工程により得られる全固体電池については、上記「A. 全固体電池」に記載した内容と同様である。

40

【0087】

本開示においては、上述した準備工程を有する全固体電池用負極活物質の製造方法を提供することもできる。この場合、全固体電池用負極活物質は、上述した被覆活物質であることが好ましい。また、本開示においては、上述した準備工程および負極層形成工程を有する全固体電池用負極層の製造方法を提供することもできる。

【0088】

なお、本開示は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であ

50

り、本開示の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本開示の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0089】

[実施例1]

(負極構造体の作製)

負極活物質(Si粒子、平均粒径 $0.19\mu\text{m}$ )と、硫化物固体電解質( $10\text{LiI} - 15\text{LiBr} - 75(0.75\text{Li}_2\text{S} - 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ )、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ )と、導電材(VGCF)と、バインダー(PVdF)とを準備した。これらを、重量比で、負極活物質：硫化物固体電解質：導電材：バインダー = 52.7 : 40.9 : 4.2 : 2.1となるように秤量し、分散媒(ヘプタン)とともに混合した。得られた混合物を、超音波ホモジナイザー(UH-50、株式会社エスエムテ製)で分散させることにより、負極スラリーを得た。得られた負極スラリーを、負極集電体(銅箔)上に塗工し、10030分間の条件で乾燥させた。その後、 $1\text{cm}^2$ の大きさに打ち抜くことにより、負極層および負極集電体を有する負極構造体を得た。負極層の厚さは $31\mu\text{m}$ であった。

10

【0090】

(正極構造体の作製)

正極活物質( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )と、硫化物固体電解質( $10\text{LiI} - 15\text{LiBr} - 75(0.75\text{Li}_2\text{S} - 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ )と、導電材(VGCF)と、バインダー(PVdF)とを準備した。これらを、重量比で、正極活物質：硫化物固体電解質：導電材：バインダー = 84.7 : 13.4 : 1.3 : 0.6となるように秤量し、分散媒(ヘプタン)とともに混合した。得られた混合物を、超音波ホモジナイザー(UH-50、株式会社エスエムテ製)で分散させることにより、正極スラリーを得た。得られた正極スラリーを、正極集電体(アルミニウム箔)上に塗工し、10030分間の条件で乾燥させた。その後、 $1\text{cm}^2$ の大きさに打ち抜くことにより、正極層および正極集電体を有する正極構造体を得た。正極層の厚さは $50\mu\text{m}$ であった。

20

【0091】

(全固体電池の作製)

内径断面積 $1\text{cm}^2$ の筒状セラミックスに、硫化物固体電解質( $10\text{LiI} - 15\text{LiBr} - 75(0.75\text{Li}_2\text{S} - 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ )を入れ、 $4\text{ton}/\text{cm}^2$ でプレスすることにより、固体電解質層(厚さ $15\mu\text{m}$ )を得た。得られた固体電解質層を挟むように、正極構造体および負極構造体を配置し、 $4\text{ton}/\text{cm}^2$ でプレスした。その後、正極側および負極側に、それぞれステンレス棒を入れ、 $5\text{MPa}$ で拘束することにより、全固体電池を得た。

30

【0092】

[比較例1]

負極活物質として、Si粒子(平均粒径 $2.6\mu\text{m}$ )を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、全固体電池を得た。

【0093】

[実施例2]

粒子複合化装置(NOB-MINI、ホソカワミクロン社製)を用いて、被覆活物質を作製した。処理容器内に、負極活物質(Si粒子、平均粒径 $0.19\mu\text{m}$ ) $20\text{g}$ 、硫化物固体電解質( $10\text{LiI} - 15\text{LiBr} - 75(0.75\text{Li}_2\text{S} - 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ )、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ ) $4.74\text{g}$ 、導電材(球状カーボン、比表面積 $93\text{m}^2/\text{g}$ ) $0.2\text{g}$ を投入した。圧縮せん断ローターの回転羽根(ブレード) - 処理容器内壁の間隔： $1\text{mm}$ 、圧力： $100\text{Pa}$ 、ブレード周速： $26.4\text{m}/\text{s}$ 、処理時間： $12.5$ 分間の条件で、圧縮せん断処理を行ない、被覆活物質を得た。

40

【0094】

得られた被覆活物質を、負極活物質として用いたこと以外は、実施例1と同様にして全固体電池を得た。なお、実施例2では、負極層における負極活物質の割合が実施例1と同

50

じになるように、負極スラリー作製時に使用する硫化物固体電解質の量を調整した。

【0095】

[実施例3～5]

被覆活物質に用いる導電材として、それぞれ、球状カーボン（比表面積  $142 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）、球状カーボン（比表面積  $370 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）、繊維状カーボン（比表面積  $500 \text{ m}^2 / \text{g}$ ）を用いたこと以外は、実施例2と同様にして全固体電池を得た。

【0096】

[評価]

(SEM観察)

実施例2で作製した被覆活物質を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した。その結果を図3に示す。図3に示すように、Si粒子の表面には、薄い被覆層が形成されていることが確認された。なお、図3において、被覆層に含まれる硫化物固体電解質は、Si粒子の表面に白く写っている。被覆層の厚さは、約  $100 \text{ nm}$ であった。

10

【0097】

また、実施例1、2および比較例1で作製した負極層（プレス後）の断面を、電界放射型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて観察した。その結果を、それぞれ、図4～図6に示す。図4および図5に示すように、実施例1、2では、微小細孔（面積が  $0.1 \mu\text{m}^2$  以下である細孔）が多く形成されていることが確認された。これに対して、図6に示すように、比較例1では、微小細孔は少なく、粒径が大きいSi粒子同士が接触することによりブリッジが形成されていることが確認された。

20

【0098】

また、FE-SEM画像（倍率  $20000$  倍、評価面積  $4 \mu\text{m} \times 6 \mu\text{m}$ ）に基づいて、目視にて細孔（空隙）を特定した。特定された細孔に対して、画像処理により、各々の細孔の面積を求めた。この操作を繰り返し、ヒストグラムを作成した。その結果を図7に示す。図7に示すように、実施例1、2は、比較例1に比べて、微小細孔が多いことが確認された。特に、実施例2は、実施例1に比べて、微小細孔が顕著に多かった。また、これらの結果から、単位面積当たりの微小細孔の数（個/ $\mu\text{m}^2$ ）を求めた。その結果を表1に示す。

【0099】

(拘束圧増加率)

実施例1、2および比較例1で得られた全固体電池を、それぞれ4個積層して、積層セルを得た。なお、拘束圧は、上記と同じである。得られた積層セルを用いて、初回充電時の拘束圧増加率を測定した。具体的には、積層セルの拘束圧を定寸でモニタリングし、 $0.1 \text{ C}$ のレートで、電圧  $4.5 \text{ V}$ まで充電し、電圧  $4.5 \text{ V}$ での拘束圧を測定した。充電前の状態における拘束圧に対する、電圧  $4.5 \text{ V}$ での拘束圧の割合を、拘束圧増加率とした。その結果を、図8、図9および表1に示す。

30

【0100】

【表1】

|      | 単位面積当たりの<br>微小細孔の数 [個/ $\mu\text{m}^2$ ] | 拘束圧増加率<br>[%] |
|------|------------------------------------------|---------------|
| 比較例1 | 3.3                                      | 679           |
| 実施例1 | 6.6                                      | 479           |
| 実施例2 | 12.2                                     | 223           |

40

【0101】

図8および表1に示すように、実施例1、2は、比較例1よりも、拘束圧増加率が低いことが確認された。これは、Si粒子の平均粒径が小さいことで、Si粒子同士のブリッジの形成を抑制できたためであると推測される。また、図8および表1に示すように、単位面積当たりの微小細孔の数と、拘束圧増加率との間に、相関関係があることが確認され

50

た。具体的には、微小細孔の数が多くなるほど、拘束圧増加率は低かった。このように、拘束圧増加率の低減には、負極層に存在する微小細孔の数を多くすることが有効であることが確認された。特に、実施例 2 は、比較例 1 よりも微小細孔の数が顕著に多くなった。その理由として、実施例 2 では、被覆活物質を用いていることが挙げられる。具体的には、実施例 2 では、S i 粒子の表面に薄い被覆層が形成されており、その被覆層がプレスにより圧密化され、その結果、微小細孔が多く生じたと推測される。

#### 【 0 1 0 2 】

( 被覆率測定 )

実施例 2 で作製した被覆活物質に対して、X 線光電子分光法 ( X P S ) 測定を行い、各元素のピーク断面積から元素構成比 ( E R : Element Ratio ) を求めた。各元素の E R 値に基づいて、下記式により、被覆層の被覆率を求めた。なお、下記式の分母は、被覆活物質の全元素量に相当し、下記式の分子は、被覆層の全元素量に相当する。

$$\text{被覆率 ( \% )} = ( \text{E R}_P + \text{E R}_S + \text{E R}_{B_r} + \text{E R}_I + \text{E R}_C ) / ( \text{E R}_{S_i} + \text{E R}_P + \text{E R}_S + \text{E R}_{B_r} + \text{E R}_I + \text{E R}_C )$$

その結果、実施例 2 で作製した被覆活物質は、被覆層の被覆率が 8 5 % であった。なお、実施例 1 で作製した負極構造体の負極層では、S i 粒子表面の 6 9 % に硫化物固体電解質および導電材が存在していた。

#### 【 0 1 0 3 】

( 内部抵抗評価 )

実施例 2 ~ 5 で得られた全固体電池に対して、D C - I R 法による内部抵抗評価を行った。具体的には、全固体電池の O C V を 3 . 7 V に調整し、その後、1 7 . 2 m A で 1 0 秒間放電したときの電圧を測定した。O C V からの電圧変化から内部抵抗を求めた。その結果を図 1 0 および表 2 に示す。

#### 【 0 1 0 4 】

【表 2】

|      | 導電材の比表面積<br>[m <sup>2</sup> /g] | 内部抵抗<br>[Ω/cm <sup>2</sup> ] |
|------|---------------------------------|------------------------------|
| 実施例2 | 93                              | 21.4                         |
| 実施例3 | 142                             | 21.4                         |
| 実施例4 | 370                             | 20.6                         |
| 実施例5 | 500                             | 19.0                         |

#### 【 0 1 0 5 】

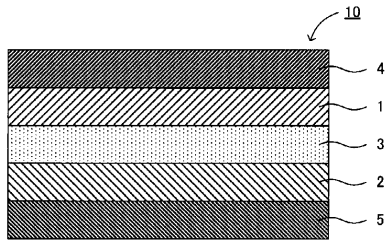
図 1 0 および表 2 に示すように、導電材の比表面積が大きいほど、内部抵抗が低下する傾向が確認された。これは、導電材の比表面積が大きいと、導電材および負極活物質の接触面積が増加したためであると推測される。特に、導電材の比表面積が、3 7 0 m<sup>2</sup> / g 以上である場合に、内部抵抗が顕著に低下することが確認された。

#### 【 符号の説明 】

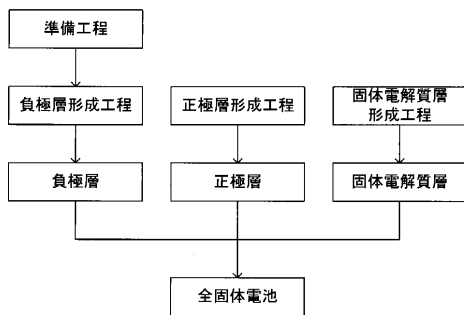
#### 【 0 1 0 6 】

- 1 ... 正極層
- 2 ... 負極層
- 3 ... 固体電解質層
- 4 ... 正極集電体
- 5 ... 負極集電体
- 1 0 ... 全固体電池

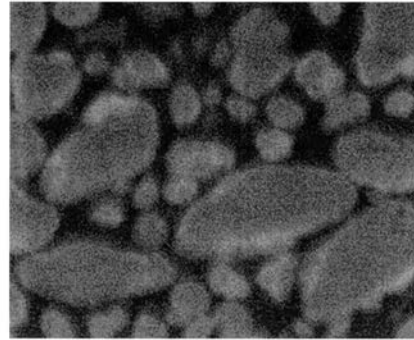
【図 1】



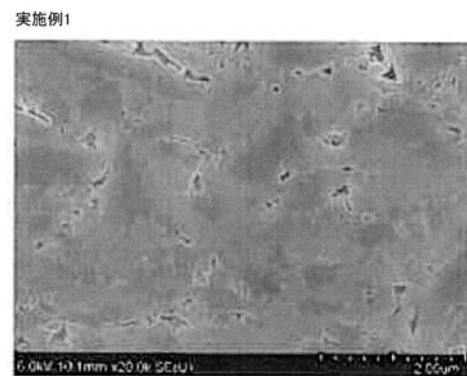
【図 2】



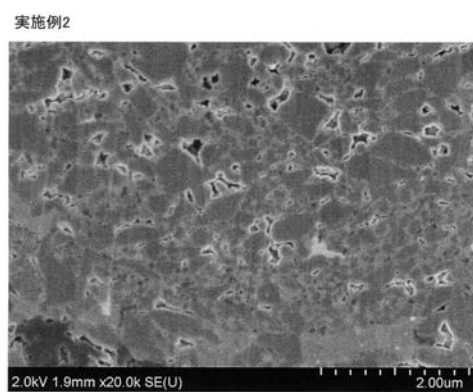
【図 3】



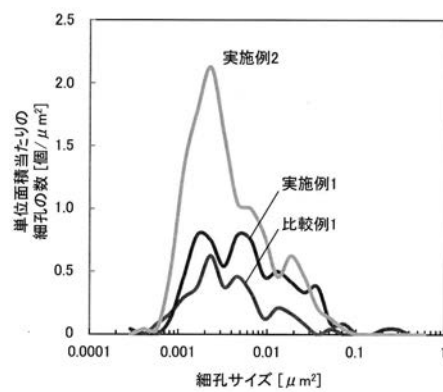
【図 4】



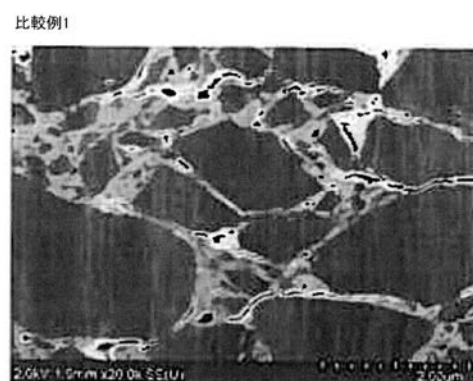
【図 5】



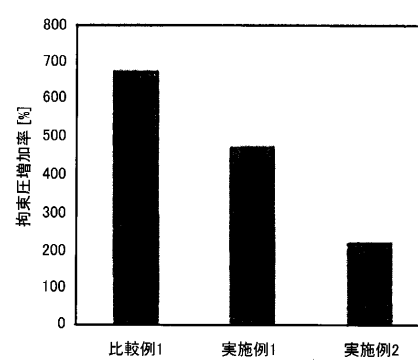
【図 7】



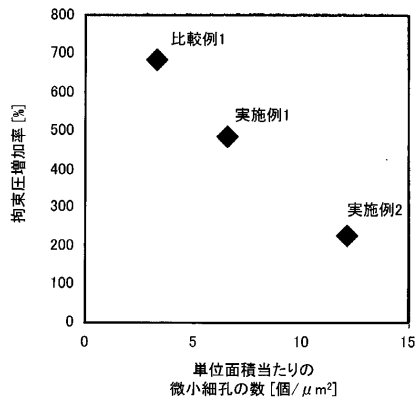
【図 6】



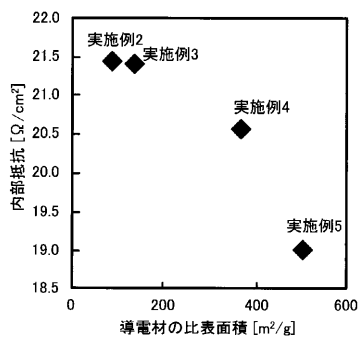
【図 8】



【図 9】



【図 10】



## フロントページの続き

| (51) Int.Cl.                    | F I            | テーマコード (参考) |
|---------------------------------|----------------|-------------|
| <i>H 0 1 M 4/134 (2010.01)</i>  | H 0 1 M 4/134  |             |
| <i>H 0 1 M 4/1395 (2010.01)</i> | H 0 1 M 4/1395 |             |
| <i>H 0 1 M 10/058 (2010.01)</i> | H 0 1 M 10/058 |             |

F ターム(参考) 5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL02 AL11 AM12 CJ03 HJ00 HJ04 HJ05  
HJ07  
5H050 AA07 AA08 BA15 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA11 CB02  
CB11 DA09 EA12 EA14 GA03 HA00 HA04 HA05 HA07