

(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2018-181708

(P2018-181708A)

(43) 公開日 平成30年11月15日(2018.11.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/134	5 H O 2 9
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13	5 H O 5 0
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	
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-82276 (P2017-82276)
 (22) 出願日 平成29年4月18日 (2017. 4. 18)

(71) 出願人 000003207
 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 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100129838
 弁理士 山本 典輝
 (72) 発明者 尾瀬 徳洋
 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 長谷川 元
 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】 全固体リチウムイオン二次電池用の負極合材、当該負極合材を含む負極、及び当該負極を備える全固体リチウムイオン二次電池

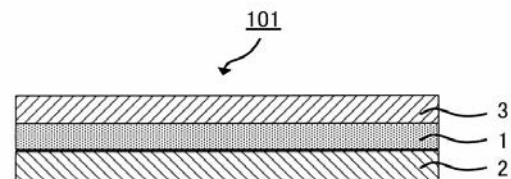
(57) 【要約】

【課題】 全固体リチウムイオン二次電池に用いられた際にサイクル特性が良好となる負極合材、当該負極合材を含む負極、及び当該負極を備える全固体リチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 全固体リチウムイオン二次電池用の負極合材であって、前記負極合材は、負極活物質、固体電解質及び導電材を含有し、前記負極活物質は、Liと合金を形成可能な金属、及び当該金属の酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、前記固体電解質は、 $LiX-Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質(XはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1つのハロゲン)であり、前記負極合材の体積を100体積%としたときの前記導電材の体積割合(%)に、前記固体電解質のかさ密度を乗じて得られる値が0.53以上3.0以下であることを特徴とする、負極合材。

。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

全固体リチウムイオン二次電池用の負極合材であって、
前記負極合材は、負極活物質、固体電解質及び導電材を含有し、
前記負極活物質は、Liと合金を形成可能な金属、及び当該金属の酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、
前記固体電解質は、 $LiX-Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質（XはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1つのハロゲン）であり、
前記負極合材の体積を100体積%としたときの前記導電材の体積割合（%）に、前記固体電解質のかさ密度を乗じて得られる値が0.53以上3.0以下であることを特徴とする、負極合材。

10

【請求項 2】

前記負極活物質がSi単体を含む、請求項1に記載の負極合材。

【請求項 3】

前記導電材が、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、及び、カーボンナノファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素系素材である、請求項1又は2に記載の負極合材。

【請求項 4】

全固体リチウムイオン二次電池用の負極であって、

前記請求項1乃至3のいずれか一項に記載の負極合材を含むことを特徴とする、負極。

20

【請求項 5】

前記請求項4に記載の負極を備えることを特徴とする、全固体リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、全固体リチウムイオン二次電池用の負極合材、当該負極合材を含む負極、及び当該負極を備える全固体リチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

Liと合金を形成することが可能なSi等の金属を含有する活物質（合金系活物質）は、炭素系の負極活物質と比較して体積当たりの理論容量が大きいことから、このような合金系活物質を負極に用いたリチウムイオン電池が提案されている。

30

【0003】

特許文献1には、負極活物質粉末として平均粒径が $10\mu m$ 以下である合金系活物質を使用した二次電池用負極合材及び当該負極活物質粉末を含む負極層を含む全固体リチウムイオン電池が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

40

【特許文献1】特開2013-69416号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1で開示されているような、負極活物質として合金系活物質を用いた全固体リチウムイオン二次電池では、充放電サイクルを繰り返した場合の容量維持率が低かった。

本開示は、上記実情に鑑み、全固体リチウムイオン二次電池に用いられた際にサイクル特性が良好となる負極合材、当該負極合材を含む負極、及び当該負極を備える全固体リチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0006】

本開示の負極合材は、全固体リチウムイオン二次電池用であって、負極活物質、固体電解質及び導電材を含有し、前記負極活物質は、Liと合金を形成可能な金属、及び当該金属の酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、前記固体電解質は、 $LiX-Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質（XはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1つのハロゲン）であり、前記負極合材の体積を100体積%としたときの前記導電材の体積割合（%）に、前記固体電解質のかさ密度を乗じて得られる値が0.53以上3.0以下であることを特徴とする。

前記負極活物質がSi単体を含んでもよい。

10

前記導電材が、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、及び、カーボンナノファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素系素材であってもよい。

本開示の負極は、全固体リチウムイオン二次電池用であって、上記負極合材を含むことを特徴とする。

本開示の全固体リチウムイオン二次電池は、上記負極を備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0007】

本開示の負極合材によれば、導電材の体積割合の値を、固体電解質のかさ密度の値によりにより除した値が特定の範囲内であることにより、当該範囲を外れる負極合材と比較して、サイクル特性が良好である全固体リチウムイオン二次電池を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】全固体リチウムイオン二次電池の構成例の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

1. 負極合材

本開示の負極合材は、全固体リチウムイオン二次電池用であって、負極活物質、固体電解質及び導電材を含有し、前記負極活物質は、Liと合金を形成可能な金属、及び当該金属の酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、前記固体電解質は、 $LiX-Li_2S-P_2S_5$ 系固体電解質（XはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1つのハロゲン）であり、前記負極合材の体積を100体積%としたときの前記導電材の体積割合（%）に、前記固体電解質のかさ密度を乗じて得られる値が0.53以上3.0以下であることを特徴とする。

30

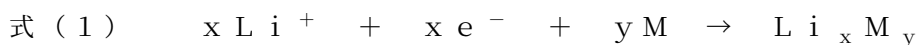
【0010】

Liと合金を形成可能な金属自体はイオン伝導性及び電子伝導性が低いことから、通常、当該金属を負極活物質として用いる場合には、負極中に負極活物質と共に導電材と固体電解質を含有させる。

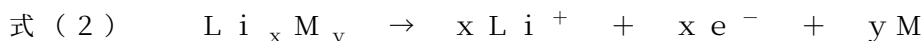
【0011】

また、負極活物質としてLiと合金を形成可能な金属（以下、Liと合金を形成可能な金属をMと記載することがある。）を使用する場合、リチウムイオン二次電池の充電に伴い、負極において、下記式（1）に示すような、いわゆる電気化学的合金化反応が起こる。

40



また、リチウムイオン二次電池の放電に伴い、負極では、下記式（2）に示すように、前記SiとLiとの合金からLiイオンの離脱反応が起こる。



Liと合金を形成可能な金属を負極活物質として使用したリチウムイオン二次電池では、上記式（1）及び式（2）に示すLiの挿入・離脱反応に伴う体積変化が大きい。

【0012】

特許文献1には、イオン伝導性物質（固体電解質）の粉末の平均粒径が小さいほど負極

50

活物質と固体電解質との接触点が多くなるため好ましい旨の記載がある。

しかし、本研究者らは、全固体リチウムイオン二次電池の負極内に隙間が多いと、負極内で導電材同士の凝集が発生しやすくなり、S i等の合金系負極活物質を用いた場合に負極内の電子伝導パスが阻害されてしまう結果、特に初期段階において容量維持率が悪化する場合があることを知見した。

【0013】

固体電解質は、負極中に占める占有体積が大きい。また、密度が同一の固体電解質であれば、かさ密度が少ないほど、負極中の隙間が多くなるという相関がある。ここでいう「負極中の隙間」とは、少なくとも固体電解質が存在しない部分を意味する。そのため、負極中における導電材の偏在が生じ、導電材が少ない部分では、電子伝導パスが狭くなる。

このように電子伝導パスが狭い部分では、充放電に伴う合金系活物質の体積変化を繰り返すことによって、徐々に電子伝導パスが切断されるため、結果として、リチウムイオン二次電池の容量維持率が悪化すると考えられる。

本開示の負極合材では、導電材の体積割合に、固体電解質のかさ密度を乗じて得られる値が0.53以上3.0以下であることで、当該負極合材を全固体リチウムイオン二次電池に用いることにより、良好なイオン伝導性を維持しつつ、導電材の偏在を防止することができるため、合金系活物質を負極活物質として使用した場合であっても容量維持率を高く保つことができると考えられる。

【0014】

負極合材は、負極活物質、固体電解質、及び導電材を含有する。

【0015】

(負極活物質)

前記負極活物質は、L iと合金を形成可能な金属、及び当該金属の酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種の活物質を含む。

L iと合金を形成可能な金属とは、前記式(1)及び式(2)に示す、いわゆる電気化学的合金化反応に伴いL iイオンを挿入・離脱することができる金属であれば特に制限はない。L iと合金を形成可能な金属元素の例として、M g、C a、A l、S i、G e、S n、P b、S b、及びB i等が挙げられ、中でも、S i、G e、S nであってもよく、S iであってもよい。なお、本開示において「金属」用語は、一般的な元素の分類で使用される「金属」と「半金属」とを含む概念として使用する。

前記負極活物質は、S i単体を含んでもよい。

【0016】

L iと合金を形成可能な金属の酸化物とは、リチウムイオン二次電池の充電に伴い、負極において、下記式(3)の電気化学反応によりMが生じる酸化物をいう。



式(3)によりL iと合金を形成可能な金属の酸化物から生じたMには、上記式(1)又は(2)の電気化学反応によりL iの挿入・離脱が可能となるため、一般的に、L iと合金を形成可能な金属の酸化物も合金系活物質の範疇に分類される。L iの挿入・離脱反応に伴う体積変化が大きいという性質はL iと合金を形成可能な金属と同様である。

L iと合金を形成可能な金属の酸化物の例として、S i O、S n O等が挙げられ、S i Oであってもよい。

【0017】

負極合材中の負極活物質の割合は、特に限定されるものではないが、例えば40質量%以上であり、50質量%～90質量%の範囲内であってもよく、50質量%～70質量%の範囲内であってもよい。

前記L iと合金を形成可能な金属、及び当該金属の酸化物の形状には特に制限はなく、例えば、粒子状、膜状の形状等が挙げられる。

【0018】

(固体電解質)

前記固体電解質の原料は、L i X-L i₂ S-P₂ S₅系固体電解質である。ここで、

10

20

30

40

50

XはF、Cl、Br、及びIからなる群より選ばれる少なくとも1つのハロゲンである。

$\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質としては、例えば、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等が挙げられ、このうち $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ が好ましい。これらの固体電解質は、密度がほぼ同一である。

負極合材中の固体電解質の割合は、特に限定されるものではないが、例えば10質量%以上であり、20質量%～50質量%の範囲内であってもよく、25質量%～45質量%の範囲内であってもよい。

前記固体電解質の原料は、密度が $2.0 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ であってもよい。密度がこの範囲内であれば、後述する特定の範囲内のC*B値において、本開示の効果を発揮できる。

10

【0019】

本開示においては、負極合材中の導電材の体積割合に、固体電解質のかさ密度を乗じて得られる値が、 0.53 以上 3.0 以下であることにより、当該負極合材から製造される負極中において、導電材が均等に分散された状態を維持することができる。以下、導電材の体積割合(C)に固体電解質のかさ密度(B)を乗じて得られる値を、C*B値という場合がある。

導電材の体積割合とは、負極合材の体積を100体積%としたときの値である。

本開示において、固体電解質のかさ密度は以下のように測定される。まず、適切な容量のメスシリンダーに、特定の質量の固体電解質を投入する。次に、メスシリンダーの外側面を50回静かに叩いた後、メスシリンダーの目盛から体積を読み取る。固体電解質の質量(g)を、目盛から読み取った体積(cm^3)で除した値を、その固体電解質のかさ密度(g/cm^3)とする。

20

【0020】

本開示におけるC*B値は、負極合材中の導電材の体積割合と、固体電解質のかさ密度とのバランスを示す指標である。C*B値が低すぎる場合や、高すぎる場合には、下記の問題が生じる。

C*B値が 0.53 未満であることは、負極合材中の導電材の体積割合及び固体電解質のかさ密度の少なくともいずれか一方が低すぎることを意味する。このうち少なくとも導電材の体積割合が低すぎる場合には、負極合材中の隙間が多くなる。また、少なくとも固体電解質のかさ密度が低すぎる場合には、導電材が固体電解質内部や固体電解質同士の隙間に取り込まれる。これらいずれの場合においても、導電材の分布する領域が絞られるため、導電材の偏在が生じる。その結果、導電材が少ない部分では、電子伝導パスが狭くなり、容量維持率の低下につながる。

30

一方、C*B値が 3.0 を超える場合には、導電材の体積割合が多くなりすぎるため、負極合材中の電子伝導パスよりも、むしろリチウムイオン伝導パスに支障が生じる結果、抵抗が増加する。

イオン伝導パスと電子伝導パスをバランスよく維持するため、C*B値は 0.60 以上 2.9 以下であってもよく、 0.70 以上 2.8 以下であってもよい。

【0021】

40

導電材の体積割合及び固体電解質のかさ密度を予め算出することにより、得られる負極中のイオン伝導パスと電子伝導パスのバランスについて、おおよその予測がつく。

例えば、固体電解質のかさ密度が低い場合であっても、負極合材が十分な量の導電材を含んでいれば、C*B値は 0.53 以上 3.0 以下の範囲内に収まる可能性があり、その結果、通電工程後の負極中においてイオン伝導パスと電子伝導パスの両方がバランス良く確保されることが予測できる。

また、例えば、負極合材中の導電材を減らしても、固体電解質のかさ密度が高ければ、C*B値は 0.53 以上 3.0 以下の範囲内に収まる可能性があり、その結果、上記同様にイオン伝導パスと電子伝導パスの両方がバランス良く確保されることが予測できる。

C*B値を参照すると、使用する固体電解質のかさ密度に合わせて導電材の体積割合を

50

決めることができ、それによって容量の低下が起こりづらい電池を製造することができる。

【0022】

固体電解質の調製方法の一例を以下に述べる。まず、 $\text{LiX-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質、分散媒、及び分散用ボールを容器に投入する。この容器を用いてメカニカルミリングを行うことにより、 $\text{LiX-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質を粉砕する。その後、得られた混合物について適宜熱処理を行うことにより、固体電解質が得られる。

【0023】

(導電材)

前記導電材は、負極中で、全固体リチウムイオン二次電池に使用できるものであれば、特に制限はない。例えば、前記導電材の原料は、アセチレンブラックやファーネスブラック等のカーボンブラック、カーボンナノチューブ、及び、カーボンナノファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素系素材であってもよい。

電子伝導性の観点から、カーボンナノチューブ、及び、カーボンナノファイバーからなる群より選ばれる少なくとも一種の炭素系素材であってもよく、当該カーボンナノチューブ、及び、カーボンナノファイバーはV G C F (気相法炭素繊維)であってもよい。

負極合材の体積を100体積%としたとき、導電材の体積割合が1体積%以上であってもよい。このように導電材を1体積%以上用いることによって、得られる負極中の電子伝導パスを多く確保することができる。

なお本開示において、負極合材中の各材料の体積割合は、各材料の真密度から算出される値である。この体積割合の算出に際し、負極合材中の空隙は考慮に入れないものとする。

【0024】

負極合材には上記成分以外に、結着剤などの他の成分が含まれていてもよい。負極合材中の結着剤の有無は、固体電解質表面に導電材が偏在しなくなるという効果に影響しないためである。

前記結着剤としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン(P V d F)、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)、ブチレンゴム(B R)、スチレン-ブタジエンゴム(S B R)、ポリビニルブチラル(P V B)、アクリル樹脂等を用いることができ、ポリフッ化ビニリデン(P V d F)であってもよい。

負極合材の体積を100体積%としたとき、結着剤の体積割合は、好適には0.3体積%以上9.0体積%以下であり、より好適には1.0体積%以上4.0体積%以下である。

エネルギー密度が高くなることから、本開示に係る負極は、負極活物質以外の成分が少ないものであってもよい。

【0025】

負極合材を形成する方法にも、特に制限はない。負極合材を形成する方法としては、例えば、負極合材用原料の粉末を圧縮成形する方法が挙げられる。負極合材用原料の粉末を圧縮成形する場合には、通常、400~1,000MPa程度のプレス圧を負荷する。また、ロールプレスでもよく、その際の線圧は10~100kN/cmとしてもよい。

また、除去可能な結着剤を含む負極合材用原料の粉末を圧縮成形した後、焼成することにより結着剤を除去する方法や、溶剤及び除去可能な結着剤を含む負極合材用原料の分散液を固体電解質材料部の上又は他の支持体の上に塗布、乾燥して負極合材の形状に形成した後、焼成することにより結着剤を除去する方法などを行うことができる。

【0026】

2. 負極

本開示の負極は、上記負極合材を含むことを特徴とする。

負極は、負極合材の他にも、例えば負極集電体等を含んでいてもよい。

負極は、後述する全固体リチウムイオン二次電池の製造の用に供される。

【0027】

3. 全固体リチウムイオン二次電池

二次電池として機能し、かつ上記負極を備えるものであれば、本開示の全固体リチウムイオン二次電池の構成に特に制限はない。図1に示すように、典型的には、正極2、負極3、並びに、当該正極2及び当該負極3の間に配置される固体電解質層1を備え、正極－固体電解質層－負極集合体101として構成される。この正極－固体電解質層－負極集合体101は、正極、固体電解質層及び負極がこの順序で配列され、直接または他の材料からなる部分を介して接合していてもよく、さらに、正極上の固体電解質層が存在する位置とは反対側（正極の外方側）、及び、負極上の固体電解質層が存在する位置とは反対側（負極の外方側）のうちの片方又は両方の側に、他の材料からなる部分が接合していてもよい配列構造を有する各部の集合体である。

10

上記の正極－固体電解質層－負極集合体101に、集電体等の他の部材を取り付けることにより、全固体電池の機能的単位であるセルが得られ、当該セルをそのまま全固体リチウムイオン電池として用いてもよいし、複数のセルを集積して電氣的に接続することによりセル集合体として、本開示の全固体リチウムイオン電池として用いてもよい。

正極－固体電解質層－負極集合体の正極と負極それぞれの厚みは、通常 $0.1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度であり、固体電解質層の厚みは、通常 $0.01\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ 程度である。

【0028】

3-1. 正極

前記正極は、全固体リチウムイオン二次電池の正極として機能するものであれば、特に制限はないが、通常、Liを含有する正極活物質を含み、必要に応じ、結着剤、固体電解質、及び導電材等の他の成分を含む。

20

本開示においてLiを含有する正極活物質は、Li元素を含む活物質であれば特に制限されるものではない。負極活物質との関係で電池化学反応上の正極活物質として機能し、Liイオンの移動を伴う電池化学反応を進行させる物質であれば、特に制限されず正極活物質として用いることができ、従来リチウムイオン電池の正極活物質として知られている物質も、本開示において用いることができる。

正極活物質の原料としては、全固体リチウムイオン二次電池に使用できるものであれば、特に制限はない。例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ (MがAl、Mg、Co、Fe、Ni、Znから選ばれる1種以上の元素) で表される組成の異種元素置換Li-Mnスピネル、チタン酸リチウム (Li_xTiO_y)、リン酸金属リチウム (LiMPO_4 、M=Fe、Mn、Co、Ni等) 等を挙げることができる。

30

前記正極活物質は、リチウムイオン伝導性を有し、かつ、活物質や固体電解質と接触しても流動しない物質を含有する被覆層を有していてもよい。当該物質としては、例えば、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_3PO_4 が挙げられる。

前記正極活物質の形状は特に限定されないが、膜状であっても粒子状であってもよい。

正極合材中の正極活物質の割合は、特に限定されるものではないが、例えば60質量%以上であり、70質量%～95質量%の範囲内であってもよく、80質量%～90質量%の範囲内であってもよい。

40

【0029】

固体電解質、導電材、結着剤の原料としては、負極で使用する材料と同様のものを用いることができる。

【0030】

3-2. 固体電解質層

前記固体電解質層も、全固体リチウム二次電池の固体電解質として機能するものであれば、特に制限はないが、通常、固体電解質原料を含み、必要に応じ、結着剤等の他の成分を含む。

固体電解質、結着剤の原料としては、負極で使用する材料と同様のものを用いることができる。

50

【0031】

固体電解質材料部中の固体電解質原料の割合は、特に限定されるものではないが、例えば50質量%以上であり、70質量%～99.99質量%の範囲内であってもよく、90質量%～99.9質量%の範囲内であってもよい。

【0032】

4. 全固体リチウムイオン二次電池の製造方法

本開示の全固体リチウムイオン二次電池の製造方法は、本開示の全固体リチウムイオン二次電池が製造できる方法であれば、特に制限はない。例えば、正極合材、固体電解質材料部、並びに、負極活物質、導電材、及び固体電解質を含有する負極合材を用いて本開示の全固体リチウムイオン二次電池を組み立てることができる。

10

【0033】

本開示の製造方法には、上記負極合材が使用される。

以下、正極合材、及び固体電解質材料部の例について述べる。

【0034】

4-1. 正極合材

本開示の製造方法において、正極合材は、例えば、Liを含有する正極活物質原料を含み、必要に応じ、結着剤、固体電解質、及び導電材等の他の原料を含む。

結着剤、導電材、固体電解質等の他の原料としては、上記3-1. 正極で例示したものと同様の原料を用いることができる。

【0035】

20

正極合材を形成するための原料、すなわち正極合材用原料は、さらに、正極合材を形成する途中で除去される成分を含んでいてもよい。正極合材用原料中に含まれるが、正極合材を形成する途中で除去される成分としては、負極合材用原料に含有させることができる溶剤や除去可能な結着剤と同様の成分が挙げられる。

正極合材を形成する方法としては、負極合材を形成する方法と同様の方法が挙げられる。

【0036】

4-2. 固体電解質材料部

本開示の製造方法において、固体電解質材料部は、例えば、固体電解質原料を含み、必要に応じ、他の成分を含む。

30

固体電解質原料としては、3-2. 固体電解質層で例示したものと同様の原料を用いることができる。

【0037】

固体電解質材料部中の固体電解質原料の割合は、特に限定されるものではないが、例えば50質量%以上であり、70質量%～99.99質量%の範囲内であってもよく、90重量%～99.9質量%の範囲内であってもよい。

固体電解質材料部に含まれる他の成分も、3-2. 固体電解質層で例示したものと同様の材料を用いることができる。

【0038】

40

固体電解質材料部を形成する方法としては、固体電解質原料及び必要に応じ他の成分を含む固体電解質原料の粉末を圧縮成形する方法が挙げられる。固体電解質原料の粉末を圧縮成形する場合には、通常、負極合材の粉末を圧縮成形する場合と同様に、400～1,000MPa程度のプレス圧を負荷する。また、ロールプレスでもよく、その際の線圧は10～100kN/cmとしてもよい。

また、他の方法としては、固体電解質原料及び必要に応じ他の成分を含有する固体電解質原料の溶液又は分散液を用いたキャスト成膜法などを行うことができる。

【0039】

本開示の製造方法において、全固体リチウムイオン二次電池は、例えば、正極合材、固体電解質材料部、及び、負極合材がこの順序で配列され、直接または他の材料からなる部分を介して接合しており、さらに、正極合材上の固体電解質材料部が存在する位置とは反

50

対側（正極合材の外方側）、及び、負極合材上の固体電解質材料部が存在する位置とは反対側（負極合材の外方側）のうちの片方又は両方の側に、他の材料からなる部分が接合していてもよい配列構造を有する各部の集合体（正極合材－固体電解質材料部－負極合材集合体）である。

全固体リチウムイオン二次電池は、正極合材側から固体電解質材料部を経由して負極合材側に至る方向へ通電できる限り、他の材料からなる部分が付属していてもよい。正極合材と固体電解質材料部の間には、例えば、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_3PO_4 のような被覆層が設けられていても良い。正極合材の外方側及び負極合材の外方側のいずれか一方又は両方の側には、例えば、集電体、外装体が付属していてもよい。

全固体リチウムイオン二次電池は、典型的には、正極合材、負極合材、及び、前記正極合材と前記負極合材の間に配置された固体電解質材料部が直接接合し、且つ、正極合材の外方側及び負極合材の外方側のいずれにも他の材料からなる部分が接合していない配列構造を有する集合体である。

【0040】

全固体リチウムイオン二次電池を作製する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、粉体圧縮成形の圧縮シリンダ内に、負極合材用原料の粉末を投入し均一な厚みに堆積して負極合材用原料粉末層を形成し、その負極合材用原料粉末層の上に、固体電解質粉末及び必要に応じ他の成分を含む固体電解質用原料の粉末を投入し均一な厚みに堆積して固体電解質用原料粉末層を形成し、その固体電解質用原料粉末層の上に、 Li を含有する正極活物質を含む正極合材用原料の粉末を投入し均一な厚みに堆積して正極合材用原料粉末層を形成した後、このようにして形成された3層の粉末堆積層を有する粉末堆積体を一度に圧縮成形することにより、全固体リチウムイオン二次電池を作製してもよい。

【0041】

また、固体電解質材料部、負極合材、及び、正極合材は、粉体圧縮成形以外の手法で作製してもよい。具体的な方法は、本明細書中で上記したとおりである。例えば、固体電解質材料部は、固体電解質を含む固体電解質原料の溶液又は分散液を用いたキャスト成膜法や、ダイコーターによる塗工法により成形してもよい。負極合材及び正極合材は、例えば、負極合材用原料又は正極合材用原料の粉末、及び、除去可能な結着剤を含む分散液を固体電解質材料部の上に塗布することにより塗膜を形成した後、この塗膜を加熱して塗膜から結着剤を除去する方法や、あるいは、負極合材用原料又は正極合材用原料、及び、除去可能な結着剤を含む粉末を圧縮成形して正極合材又は負極合材の形状とした後、この成形体を加熱して塗膜から結着剤を除去する方法により成形してもよい。負極合材及び正極合材については、電極密度を高めるため、圧縮成形前に予め緻密化プレスを行ってもよい。

また、負極合材及び正極合材は、固体電解質材料部以外の支持体上に形成してもよい。その場合、当該支持体から負極合材及び正極合材を剥離し、剥離した負極合材又は正極合材を、固体電解質材料部の上に接合する。

【0042】

本開示の全固体リチウムイオン二次電池においては、正極合材が正極の役割を担い、負極合材が負極の役割を担い、固体電解質材料部が固体電解質層の役割を担う。なお、上述したように、負極合材と負極集電体を合わせて負極としてもよいし、正極合材と正極集電体を合わせて正極としてもよい。

【0043】

全固体リチウムイオン二次電池に通電する方法には特に制限はないが、電流密度を $0.1 \sim 6.0 \text{ mA/cm}^2$ の範囲としてもよいし、電圧を $4.3 \sim 4.7 \text{ V (vs Li/Li}^+)$ の範囲としてもよい。

通電することにより、上記式(2)に示すような電気化学的合金化反応が起こる結果、負極活物質中の金属がリチウムイオンと反応し、当該金属と Li との合金が生成する。

【0044】

本開示に係る全固体リチウムイオン二次電池の放電容量維持率の算出方法の例を以下に述べる。

10

20

30

40

50

まず、所定の電圧まで定電流定電圧充電を行う。次に、充電後の電池について定電流定電圧放電を行う。この充電から放電までを1サイクルとし、Xサイクルまで繰り返す。

下記式(4)より、Xサイクル後の放電容量維持率を算出する。

$$\text{式(4)} \quad r = C_X / C_{2nd} \times 100$$

ここで、上記式(4)中、 r はXサイクル後の放電容量維持率(%)を、 C_X はXサイクル目の放電容量(mAh)を、 C_{2nd} は2サイクル目の放電容量(mAh)を、それぞれ意味する。Xの値には特に制限はないが、負極中における導電材の偏在は、初期の放電容量維持率に影響を与えやすいため、Xは12以下であってもよく、6であってもよい。

【実施例】

10

【0045】

以下に、実施例を挙げて、本開示を更に具体的に説明するが、本開示は、この実施例のみに限定されるものではない。

【0046】

1. 全固体リチウムイオン二次電池の製造

[実施例1]

(1) 負極用固体電解質粒子の形成工程

下記材料等をビーズミル(アシザワ・ファインテック社製、型番:LMZ4)のスラリータンクに投入した。

- ・硫化物系固体電解質(15LiBr-10LiI-75(75Li₂S-25P₂S₅)): 800g
- ・脱水ヘプタン: 5kg
- ・ジ-n-ブチルエーテル: 1.5kg
- ・ZrO₂ボール(φ0.3mm): 13kg

上記材料を入れたスラリータンクについて、周速12m/sにて10分間湿式メカニカルミリングを行うことにより、硫化物固体電解質を粉砕した。その後、得られた混合物を、ホットプレートにより210℃で3時間熱処理を行い、負極用固体電解質粒子を得た。

メスシリンダー(100cm³)に負極用固体電解質粒子を10g投入し、メスシリンダーの外側面を50回静かに叩いた後、メスシリンダーの目盛から体積を読み取った。体積から算出した負極用固体電解質粒子のかさ密度Bは0.33g/cm³である。

30

【0047】

(2) 負極合材形成工程

容器に下記負極用原料を加えた。

- ・負極活物質: Si粒子(平均粒径: 5μm)
- ・硫化物系固体電解質: 上記負極用固体電解質粒子
- ・導電材: VGC F
- ・結着剤: PVdF系バインダーの5質量%酪酸ブチル溶液

得られる負極合材の総体積を100%としたときに導電材の体積割合が9.2体積%となるように、上記負極用原料の混合物中の導電材の含有量を調整した。

容器中の混合物を、超音波分散装置により30秒間攪拌した。次に、容器を振とう器で30分間振とうさせ、負極合材用原料を調製した。

40

アプリケーションを用いてブレード法により負極合材用原料を銅箔(負極集電体)の片面上に塗工した。この負極合材用原料を、100℃のホットプレート上で30分間乾燥させ、負極合材を形成した。

【0048】

(3) 正極合材形成工程

容器に下記正極用原料を加えた。

- ・正極活物質: LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂粒子(平均粒径: 4μm)
- ・硫化物系固体電解質: LiBr及びLiIを含むLi₂S-P₂S₅系ガラスセラミックス粒子(平均粒径: 0.8μm)

50

・導電材：V G C F

・結着剤：P V d F系バインダーの5質量%酪酸ブチル溶液

容器中の混合物を、超音波分散装置により30秒間攪拌した。次に、容器を振とう器で3分間振とうさせた。さらに、容器中の混合物を超音波分散装置により30秒間攪拌して、正極合材用原料を調製した。

アプリケーションを用いてブレード法により正極合材用原料をアルミニウム箔（正極集電体）の片面上に塗工し、正極合材を形成した。この正極合材を、100℃のホットプレート上で30分間乾燥させた。

【0049】

（4）電池作製工程

容器に下記固体電解質層用原料を加えた。

・硫化物系固体電解質：L i B r及びL i Iを含むL i₂S－P₂S₅系ガラス粒子（平均粒径：2.5μm）

・結着剤：B R系バインダーの5質量%ヘプタン溶液

容器中の混合物を、超音波分散装置により30秒間攪拌した。次に、容器を振とう器で3分間振とうさせ、ダイコーターにより固体電解質材料部をアルミニウム箔に塗工し、100℃のホットプレート上で30分間乾燥させた（固体電解質層）。これを3式作製した。

【0050】

正極合材と正極集電体の積層体を事前プレスした。事前プレス後の積層体について、正極合材側の表面上にダイコーターにより固体電解質材料部を塗工し、100℃のホットプレート上で30分間乾燥させ、正極側積層体I（固体電解質材料部／正極合材／正極集電体）を得た。

負極合材と負極集電体の積層体についても同様に、事前プレス、固体電解質材料部の塗工、乾燥を行い、負極側積層体I（固体電解質材料部／負極合材／負極集電体）を得た。

【0051】

正極側積層体Iの固体電解質材料部側に、さらにアルミニウム箔上の固体電解質層を貼り合わせた状態で、下記条件下で緻密化プレスを行った。この緻密化プレスにより、アルミニウム箔上の固体電解質層が、正極側積層体Iの固体電解質材料部と一体化した。

・圧力：5kN／cm

・ロール間ギャップ：100μm

・送り速度：0.5m／min

その後、固体電解質層側のアルミニウム箔を剥離し、正極側積層体II（固体電解質材料部／正極合材／正極集電体）を得た。

【0052】

負極側積層体Iの固体電解質材料部側に、さらにアルミニウム箔上の固体電解質層を貼り合わせた状態で、下記条件下で緻密化プレスを行った。この緻密化プレスにより、アルミニウム箔上の固体電解質層が、負極側積層体Iの固体電解質材料部と一体化した。

・圧力：5kN／cm

・ロール間ギャップ：100μm

・送り速度：0.5m／min

その後、固体電解質層側のアルミニウム箔を剥離し、負極側積層体II（固体電解質材料部／負極合材／負極集電体）を得た。

緻密化プレス後の正極側積層体IIを、打抜き治具（直径：11.28mm）にて打ち抜いた。緻密化プレス後の負極側積層体IIを、打抜き治具（直径：11.74mm）にて打ち抜いた。

【0053】

負極側積層体IIの固体電解質材料部側に、さらにアルミニウム箔上の固体電解質層を転写した後、アルミニウム箔を剥離し、負極側積層体III（固体電解質材料部／負極合材／負極集電体）を得た。

正極側積層体 I I と負極側積層体 I I I について、固体電解質材料部が形成された面同士が互いに接するように重ね合わせ、さらに正極側積層体 I I が、負極側積層体 I I I の略中央部に位置するように配置して、下記条件下にてホットプレスを行い、電池部材を得た。

- ・圧力：200 MPa
- ・温度：130 °C
- ・プレス時間：1 分間

【0054】

[実施例 2－実施例 3]

実施例 1 の「(2) 負極合材形成工程」において、得られる負極合材の総体積を 100 %としたときに導電材の体積割合が 4.8 体積%又は 2.5 体積%となるように、負極用原料の混合物中の導電材の含有量を調整したこと以外は、実施例 1 と同様に全固体リチウムイオン二次電池（実施例 2、実施例 3）を製造した。

【0055】

[実施例 4]

実施例 1 の「(1) 負極用固体電解質粒子の形成工程」を以下の方法に替えたこと以外は、実施例 1 と同様に全固体リチウムイオン二次電池（実施例 4）を製造した。

下記材料等をビーズミル（アシザワ・ファインテック社製、型番：LMZ015）のスラリータンクに投入した。

- ・硫化物系固体電解質（15 LiBr－10 LiI－75（75 Li₂S－25 P₂S₅））：30 g
- ・脱水ヘプタン：200 g
- ・ジ-n-ブチルエーテル：80 g
- ・ZrO₂ ボール（φ0.3 mm）：450 g

上記材料を入れたスラリータンクについて、周速 16 m/s にて 4 時間湿式メカニカルミリングを行うことにより、硫化物系固体電解質を粉砕した。その後、得られた混合物を、ホットプレートにより 210 °C で 3 時間熱処理を行い、負極用固体電解質粒子を得た。

実施例 1 と同様の方法により測定した負極用固体電解質粒子のかさ密度 B は 0.21 g/cm³ である。

【0056】

[実施例 5－実施例 6]

実施例 4 の「(2) 負極合材形成工程」（実施例 1 参照）において、得られる負極合材の総体積を 100 %としたときに導電材の体積割合が 4.8 体積%又は 2.5 体積%となるように、負極用原料の混合物中の導電材の含有量を調整したこと以外は、実施例 4 と同様に全固体リチウムイオン二次電池（実施例 5、実施例 6）を製造した。

【0057】

[実施例 7]

実施例 1 の「(1) 負極用固体電解質粒子の形成工程」を以下の方法に替えたこと以外は、実施例 1 と同様に全固体リチウムイオン二次電池（実施例 7）を製造した。

下記材料等をビーズミル（アシザワ・ファインテック社製、型番：LMZ4）のスラリータンクに投入した。

- ・硫化物系固体電解質（15 LiBr－10 LiI－75（75 Li₂S－25 P₂S₅））：800 g
- ・脱水ヘプタン：5 kg
- ・ジ-n-ブチルエーテル：1.5 kg
- ・ZrO₂ ボール（φ0.3 mm）：13 kg

上記材料を入れたスラリータンクについて、周速 12 m/s にて 4 時間湿式メカニカルミリングを行うことにより、硫化物系固体電解質を粉砕した。その後、得られた混合物を、ホットプレートにより 210 °C で 3 時間熱処理を行い、負極用固体電解質粒子を得た。

実施例 1 と同様の方法により測定した負極用固体電解質粒子のかさ密度 B は 0.19 g

10

20

30

40

50

／ cm^3 である。

【0058】

〔実施例8－実施例9〕

実施例7の「(2)負極合材形成工程」(実施例1参照)において、得られる負極合材の総体積を100%としたときに導電材の体積割合が4.8体積%又は3.7体積%となるように、負極用原料の混合物中の導電材の含有量を調整したこと以外は、実施例7と同様に全固体リチウムイオン二次電池(実施例8、実施例9)を製造した。

【0059】

〔実施例10〕

実施例1の「(1)負極用固体電解質粒子の形成工程」を以下の方法に替えたこと以外は、実施例1と同様に全固体リチウムイオン二次電池(実施例10)を製造した。

下記材料等を ZrO_2 ポッド(45mL)に投入した。

- ・硫化物系固体電解質(15LiBr-10LiI-75(75Li₂S-25P₂S₅)):2g
- ・脱水ヘプタン:7g
- ・ジ-n-ブチルエーテル:1g
- ・ ZrO_2 ボール(ϕ 1mm):40g

上記材料を入れた ZrO_2 ポッド内部をアルゴン雰囲気で満たした後、完全密閉した。この ZrO_2 ポッドを遊星ボールミル(フリッチュ製P7)に取り付け、台盤回転数200rpmにて5時間湿式メカニカルミリングを行うことにより、硫化物系固体電解質を粉砕した。その後、得られた混合物を、ホットプレートにより210℃で3時間熱処理を行い、負極用固体電解質粒子を得た。

実施例1と同様の方法により測定した負極用固体電解質粒子のかさ密度Bは0.57g／ cm^3 である。

【0060】

〔実施例11〕

実施例1の「(1)負極用固体電解質粒子の形成工程」を以下の方法に替えたこと以外は、実施例1と同様に全固体リチウムイオン二次電池(実施例11)を製造した。

下記材料等をビーズミル(アシザワ・ファインテック社製、型番:LMZ4)のスラリータンクに投入した。

- ・硫化物系固体電解質(15LiBr-10LiI-75(75Li₂S-25P₂S₅)):800g
- ・脱水ヘプタン:5kg
- ・ジ-n-ブチルエーテル:1.5kg
- ・ ZrO_2 ボール(ϕ 0.3mm):13kg

上記材料を入れたスラリータンクについて、周速12m/sにて6時間湿式メカニカルミリングを行うことにより、硫化物系固体電解質を粉砕した。その後、得られた混合物を、ホットプレートにより210℃で3時間熱処理を行い、負極用固体電解質粒子を得た。

実施例1と同様の方法により算出した負極用固体電解質粒子のかさ密度Bは0.33g／ cm^3 であった。

【0061】

〔比較例1〕

実施例4の「(2)負極合材形成工程」(実施例1参照)において、得られる負極合材の総体積を100%としたときに導電材の体積割合が1.2体積%となるように、負極用原料の混合物中の導電材の含有量を調整したこと以外は、実施例4と同様に全固体リチウムイオン二次電池(比較例1)を製造した。

【0062】

2. 放電試験

上記12個の全固体リチウムイオン二次電池について、以下の方法により放電試験を行い、電池性能評価を行った。

10

20

30

40

50

まず、3時間率（1／3 C）で所定の電圧まで定電流定電圧充電を行った。このとき、終止電流を1／100 Cとした。次に、充電後の電池について定電流定電圧放電を行った。

この充電から放電までを1サイクルとし、6サイクルまで繰り返した。

下記式（4 a）より5サイクル後の放電容量維持率を算出した。

$$\text{式（4 a）} \quad r = C_6 / C_{2nd} \times 100$$

（上記式（4 a）中、rは5サイクル後の放電容量維持率（%）を、 C_6 は6サイクル目の放電容量（mA h）を、 C_{2nd} は2サイクル目の放電容量（mA h）を、それぞれ意味する。）

比較例1に係る5サイクル後の放電容量維持率を100%としたときの、実施例1－1 10
1に係る5サイクル後の放電容量維持率を算出し、これを各実施例の5サイクル後の比容量維持率とした。

【0063】

下記表1は、実施例1－11及び比較例1の5サイクル後の比容量維持率を、負極用固体電解質粒子の物性、及び導電材の体積割合と併せて比較した表である。

【0064】

【表 1】

	負極用固体電解質粒子			導電材の 体積割合 C (体積%)	C*B	5 サイクル後の 比容量維持率 (%)
	BET 比表面積 (m ² /g)	平均粒径 (μm)	かさ密度 B (g/cm ³)			
実施例 1	5.7	2.0	0.33	9.2	2.99	131
実施例 2	5.7	2.0	0.33	4.8	1.56	131
実施例 3	5.7	2.0	0.33	2.5	0.81	131
実施例 4	28.4	1.0	0.21	9.2	1.96	131
実施例 5	28.4	1.0	0.21	4.8	1.02	130
実施例 6	28.4	1.0	0.21	2.5	0.53	127
実施例 7	13.4	1.6	0.19	9.2	1.79	131
実施例 8	13.4	1.6	0.19	4.8	0.93	131
実施例 9	13.4	1.6	0.19	3.7	0.72	131
実施例 10	1.8	3.3	0.57	2.5	1.43	131
実施例 11	19.7	1.3	0.33	2.5	0.83	131
比較例 1	28.4	1.0	0.21	1.2	0.26	100

【0065】

3. 考察

上記表 1 より 5 サイクル後の比容量維持率を比較すると、実施例 1－11 は比較例 1 の約 1.3 倍である。これは、比較例 1 における C*B 値が 0.26 と低いのに対し、実施例 1－11 における C*B 値は 0.53 以上 2.99 以下と高いためである。

したがって、負極合材の体積を 100 体積%としたときの導電材の体積割合 C に、固体電解質のかさ密度 B を乗じて得られる値 (C*B 値) が、0.53 以上 3.0 以下の範囲内の負極合材を使用することにより、当該範囲を外れる負極合材を使用する場合と比較して、容量の低下が抑制でき、サイクル特性が良好となることが実証された。

【符号の説明】

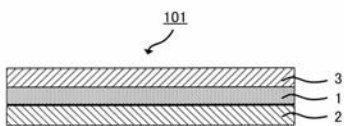
【0066】

- 1 固体電解質層
- 2 正極

3 負極

1 0 1 正極－固体電解質層－負極集合体

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/052	
H O 1 M 10/0562 (2010.01)	H O 1 M 10/0562	

(72)発明者 近都 佑介
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 大瀧 光俊
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK01 AK03 AL02 AL11 AM12 DJ08 DJ09 EJ04 EJ07
HJ07 HJ08
5H050 AA07 BA16 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 CB11 DA03
DA10 DA13 EA08 EA10 EA15 HA07 HA08