

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B1)

(11) 特許番号

特許第6404530号  
(P6404530)

(45) 発行日 平成30年10月10日(2018.10.10)

(24) 登録日 平成30年9月21日(2018.9.21)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 10/0525	
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62	Z
請求項の数 9 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-527817 (P2018-527817)  
 (86) (22) 出願日 平成29年12月25日(2017.12.25)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2017/046422  
 審査請求日 平成30年5月28日(2018.5.28)  
 (31) 優先権主張番号 特願2016-250531 (P2016-250531)  
 (32) 優先日 平成28年12月26日(2016.12.26)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002004  
 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 100081086  
 弁理士 大家 邦久  
 (74) 代理人 100121050  
 弁理士 林 篤史  
 (72) 発明者 外輪 千明  
 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和  
 電工株式会社内  
 (72) 発明者 武内 正隆  
 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和  
 電工株式会社内

審査官 瀧 恭子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体リチウムイオン電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体電解質、負極、及び正極を含む全固体リチウムイオン電池であって、前記固体電解質は酸化物系固体電解質及び硫化物系固体電解質から選ばれる少なくとも1種であって、体積基準累積粒径分布における50%径(D50)が0.1~10μmであり、前記負極は前記固体電解質、負極活物質及び導電助剤を含み、前記負極活物質は黒鉛結晶面間隔d002が0.3360~0.3370nmでD50が1~10μmの黒鉛粒子を含み、前記負極が前記負極活物質35~45質量部、前記固体電解質45~55質量部、及び前記導電助剤5~10質量部を含むことを特徴とする全固体リチウムイオン電池。

【請求項2】

前記黒鉛粒子のD50と前記固体電解質のD50との差異が5μm以下である請求項1に記載の全固体リチウムイオン電池。

【請求項3】

前記黒鉛粒子のBET比表面積が2~10m<sup>2</sup>/gである請求項1または2に記載の全固体リチウムイオン電池。

【請求項4】

前記黒鉛粒子の表面が低結晶化された炭素で被覆されている請求項1乃至3のいずれかひとつに記載の全固体リチウムイオン電池。

【請求項5】

前記黒鉛粒子のラマン分光法で測定される1300~1400cm<sup>-1</sup>の範囲にあるピー

ク強度 ( $I_D$ ) と  $1580 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$  の範囲にあるピーク強度 ( $I_G$ ) との比の値で示される R 値 ( $R = I_D / I_G$ ) が  $0.10$  以上である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の全固体リチウムイオン電池。

【請求項 6】

前記黒鉛粒子の粉末 X 線回折測定で測定される (004) 面のピーク強度に対する (110) 面のピーク強度の比が  $0.2 \sim 0.8$  である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の全固体リチウムイオン電池。

【請求項 7】

前記固体電解質が、硫化物系固体電解質から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の全固体リチウムイオン電池。

10

【請求項 8】

前記導電助剤が、粒子状炭素、繊維状炭素またはこれらの組合せである請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の全固体リチウムイオン電池。

【請求項 9】

固体電解質、負極活物質、及び導電助剤を含む負極合剤であって、前記固体電解質は硫化物系固体電解質及び硫化物系固体電解質から選ばれる少なくとも 1 種であって、体積基準累積粒径分布における 50% 径 ( $D_{50}$ ) が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、前記負極活物質は黒鉛結晶面間隔  $d_{002}$  が  $0.3360 \sim 0.3370 \text{ nm}$  で  $D_{50}$  が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の黒鉛粒子を含み、前記負極合剤が前記負極活物質 35 ~ 45 質量部、前記固体電解質 45 ~ 55 質量部及び前記導電助剤 5 ~ 10 質量部を含む負極合剤。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体フリーの全固体リチウムイオン電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン電池は、高電圧、高エネルギー密度であり、広く使用されている。リチウムイオン電池の安全性向上のひとつの方策として、有機電解液の代わりに、不燃で、液漏れのない固体電解質を使用する全固体リチウムイオン電池に関する検討が盛んになっている。

30

【0003】

例えば、ポリエチレンオキサイド Li 塩化合物のような高分子固体電解質を用いる全固体化したリチウムイオン電池が古くから多く検討されてきた。しかしながら、高分子固体電解質の室温でのイオン電導度は電解液に比較して  $1/100$  以下であり、室温や低温で取り出せる電流が小さいこと、充電状態で黒鉛負極と副反応を起こしやすいこと、さらに界面の抵抗が高くなるという課題がある。

【0004】

また、無機セラミックス系のリチウムイオン伝導体を固体電解質として用いる全固体化したリチウムイオン電池も古くから検討されている。

【0005】

近年はリチウムイオン伝導度が高い硫化物系の固体電解質がガラスを中心に盛んに検討されており、常温でもリチウムイオンの伝導率が  $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  以上を示すガラスが開発されている。

40

【0006】

特許文献 1 ~ 4 には、In、Al、Si、Sn 等の金属系材料、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  等のセラミックス系材料、グラファイト、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)、ハードカーボン、ソフトカーボン等の炭素系材料、粒子表面を炭素層で被覆した材料を負極活物質として用いることができる旨開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

## 【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開 2 0 1 1 - 1 8 1 2 6 0 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 1 3 - 1 6 4 2 3 号公報 ( 米国特許第 9 1 7 2 1 1 3 号、米国特許第 9 4 8 4 5 9 7 号 )

【特許文献 3】特開 2 0 1 3 - 4 1 7 4 9 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 1 5 - 1 9 1 8 6 4 号公報 ( 米国特許公開第 2 0 1 7 / 0 2 3 7 1 1 5 号公報 )

## 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 8 】

10

全固体リチウムイオン電池の固体電解質の研究開発が盛んに行われている一方で、負極活物質として、従来の電解液を用いるリチウムイオン二次電池で使用されてきた材料を用いることが開示されている。

## 【 0 0 0 9 】

しかし、金属系材料からなる負極材では充放電反応に伴ってリチウムの析出が起こり易い。さらに、インジウムはレアメタルであり価格が高く、チタン酸リチウム (  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ) は充放電サイクル寿命は長いものの電池の電圧が低く電池容量が低い。

## 【 0 0 1 0 】

黒鉛系材料、炭素系材料、Si系材料を負極活物質として用いた場合、負極側の電位がLi基準で0V付近まで低下するが、負極の電位が0.3Vより低下すると固体電解質が不安定化するという問題があった。従来は低い電位まで安定した固体電解質がなかったので、これと組み合わせる黒鉛系、炭素系負極活物質の最適化については十分な検討がなされていなかった。

20

また、Si系材料では充放電に伴う体積膨張が著しく、そのため容量劣化が速くなるという別の問題があった。

## 【 0 0 1 1 】

特許文献 4 には 2 種類以上の材料を混合して負極活物質として使用することが開示されているが、用いる固体電解質の最適な粒子サイズや材料の物性等については検討されておらず、改善検討の余地があった。

【課題を解決するための手段】

30

## 【 0 0 1 2 】

本発明は、下記の全固体リチウムイオン電池及び負極合剤を提供する。

[ 1 ] 固体電解質、負極、及び正極を含む全固体リチウムイオン電池であって、前記固体電解質は酸化物系固体電解質及び硫化物系固体電解質から選ばれる少なくとも 1 種であって、体積基準累積粒径分布における 5 0 % 径 (  $D_{50}$  ) が  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  であり、前記負極は前記固体電解質、負極活物質及び導電助剤を含み、前記負極活物質は黒鉛結晶面間隔  $d_{002}$  が  $0.3360 \sim 0.3370 \text{nm}$  で  $D_{50}$  が  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の黒鉛粒子を含み、前記負極が前記負極活物質 3 5 ~ 4 5 質量部、前記固体電解質 4 5 ~ 5 5 質量部、及び前記導電助剤 5 ~ 1 0 質量部を含むことを特徴とする全固体リチウムイオン電池。

[ 2 ] 前記黒鉛粒子の  $D_{50}$  と前記固体電解質の  $D_{50}$  との差異が  $5 \mu\text{m}$  以下である前項 1 に記載の全固体リチウムイオン電池。

40

[ 3 ] 前記黒鉛粒子の BET 比表面積が  $2 \sim 10 \text{m}^2/\text{g}$  である前項 1 または 2 に記載の全固体リチウムイオン電池。

[ 4 ] 前記黒鉛粒子の表面が低結晶化された炭素で被覆されている前項 1 乃至 3 のいずれかひとつに記載の全固体リチウムイオン電池。

[ 5 ] 前記黒鉛粒子のラマン分光法で測定される  $1300 \sim 1400 \text{cm}^{-1}$  の範囲にあるピーク強度 (  $I_D$  ) と  $1580 \sim 1620 \text{cm}^{-1}$  の範囲にあるピーク強度 (  $I_G$  ) との比の値で示される R 値 (  $R = I_D / I_G$  ) が 0.10 以上である前項 1 ~ 4 のいずれかに記載の全固体リチウムイオン電池。

[ 6 ] 前記黒鉛粒子の粉末 X 線回折測定で測定される ( 0 0 4 ) 面のピーク強度に対する

50

(110)面のピーク強度の比が0.2~0.8である前項1~5のいずれかに記載の全固体リチウムイオン電池。

[7]前記固体電解質が、硫化物系固体電解質から選ばれる少なくとも1種である前項1~6のいずれかに記載の全固体リチウムイオン電池。

[8]前記導電助剤が、粒子状炭素、繊維状炭素、またはこれらの組合せである前項1~7のいずれかに記載の全固体リチウムイオン電池。

[9]固体電解質、負極活物質、及び導電助剤を含む負極合剤であって、前記固体電解質は酸化物系固体電解質及び硫化物系固体電解質から選ばれる少なくとも1種であって、体積基準累積粒径分布における50%径(D50)が0.1~10 $\mu$ mであり、前記負極活物質は黒鉛結晶面間隔d002が0.3360~0.3370nmでD50が1~10 $\mu$ mの黒鉛粒子を含み、前記負極合剤が前記負極活物質35~45質量部、前記固体電解質45~55質量部、及び前記導電助剤5~10質量部を含む負極合剤。

【発明の効果】

【0013】

固体電解質の粉体物性値、負極活物質の粉体物性値及び結晶構造を特定の範囲に制御することにより、固体電解質と負極活物質の間の接触面積が増加し、リチウムイオンの挿入脱離反応を改善することができる。その結果、電池としての安全性が高く、低抵抗で長サイクル寿命の全固体リチウムイオン電池の実現が可能となる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の一実施態様にかかる全固体リチウムイオン電池は、固体電解質、負極及び正極を含む。

【0015】

[負極]

本発明の一実施態様にかかる負極は、固体電解質、負極活物質及び導電助剤を含み、負極活物質は黒鉛粒子を含む。

本発明の一実施態様では、黒鉛粒子の体積基準累積粒径分布における50%径であるD50が、1~10 $\mu$ m、好ましくは2~7 $\mu$ m、さらに好ましくは3~6 $\mu$ mである。D50をこのような範囲とすることで、固体電解質粒子と負極活物質との良好な接触が得られ、抵抗が低下し、充放電レート特性が向上する。黒鉛粒子のD50が1 $\mu$ mよりも小さくなると、活物質表面での副反応が促進される傾向がある。

体積基準累積粒径分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置を使用することで測定可能である。例えば、マルバーン製マスターサイザー(登録商標)が使用可能である。

【0016】

本発明の一実施態様では、黒鉛粒子のサイズを固体電解質粒子のサイズと同程度にまで小さくすることで、固体電解質粒子と黒鉛との間の接点を多くする。

本発明の一実施態様では、黒鉛粒子のD50と固体電解質のD50をほぼ同等になるように調整する。黒鉛粒子のD50と固体電解質のD50との差異を5 $\mu$ m以下とするのが好ましく、3 $\mu$ m以下とするのがより好ましい。

【0017】

負極活物質と固体電解質との接触点をより多く確保できるようにするためには、電極を圧縮成形する際に負極活物質が変形して固体電解質に面接触できる柔らかい材料を用いることもできるが、比較的硬い材料を用いて粒子サイズを調整する方が電池特性がより一層向上する。

【0018】

本発明の一実施態様では、比較的硬い黒鉛粒子を負極活物質として使用する。黒鉛粒子が硬い材料である場合、配向性指数が大きくなる。配向性指数は、粉末X線回折法で測定される黒鉛の(110)面のピーク強度と黒鉛の(004)面のピーク強度の比率である $I(110)/I(004)$ で評価する。黒鉛粒子が比較的硬い材料である場合、 $I(110)/I(004)$ が0.2以上0.8以下となる。 $I(110)/I(004)$ は0

10

20

30

40

50

．3以上0．8以下がより好ましく、0．4以上0．8以下がさらに好ましい。

【0019】

比較的硬い黒鉛粒子は、配向性指数が比較的大きく、結晶配向性が低い。黒鉛粒子の結晶配向性が低い場合、黒鉛粒子の表面においてリチウムイオンの挿入脱離反応が起こるため、反応抵抗が低いというメリットがある。

【0020】

$I(110)/I(004)$ が0．2未満となると結晶の配向性が高くなり、電池内部抵抗が高くなる傾向がある。また、 $I(110)/I(004)$ が0．8を超えると黒鉛粒子の黒鉛結晶化度が低くなるため、電気容量が低下する傾向がある。

【0021】

しかしながら、負極活物質中には $I(110)/I(004)$ が0．2未満の黒鉛粒子が配合されていてもよい。好ましい配合量は、負極活物質100質量部に対して、1～10質量部であり、さらに好ましくは1～5質量部である。このような黒鉛粒子は柔らかいため、比較的硬い黒鉛粒子と混合して負極活物質として使用すると、負極をプレス成形する際に固体電解質粒子と負極活物質黒鉛粒子間の接点確保に有利に働く。

【0022】

本発明の一実施態様では、黒鉛結晶面間隔 $d_{002}$ が0．3360～0．3370nmである黒鉛粒子を使用する。黒鉛結晶面間隔 $d_{002}$ は、既知の方法により粉末X線回折(XRD)法を用いて測定することができる(野田稲吉、稲垣道夫、日本学術振興会、第117委員会資料、117-71-A-1(1963)、稲垣道夫他、日本学術振興会、第117委員会資料、117-121-C-5(1972)、稲垣道夫、「炭素」、1963、No.36、25-34頁; Iwashita et al., Carbon vol.42(2004), p.701-714参照)。

【0023】

本発明の一実施態様では、黒鉛粒子の表面の結晶度が低いことが好ましい。黒鉛粒子表面の結晶化度を評価する手法としてラマン散乱分光法を用いることができる。ラマン分光スペクトルで測定される $1300\sim1400\text{cm}^{-1}$ の範囲にあるピークの強度( $I_D$ )と $1580\sim1620\text{cm}^{-1}$ の範囲にあるピークの強度( $I_G$ )との強度比 $I_D/I_G$ であるR値が小さい場合には結晶度が高く、R値が大きい場合には結晶性が低いと評価される。

本発明の一実施態様では、黒鉛粒子の表面のR値が、0．1以上であることが好ましく、より好ましくは0．15以上、さらに好ましくは0．2以上である。

ラマン散乱分光は、例えば、日本分光株式会社製JASCO NRS-3100を使用して測定することが可能である。

【0024】

本発明の一実施態様では、黒鉛粒子の内部の結晶度と表層の結晶度を変化させることで、さらに電池特性を向上させることができる。

この場合には、R値が0．01以上0．1以下である黒鉛粒子の表面を低結晶化することで、黒鉛粒子の内部の結晶度と表層の結晶度を変化させる。表層のR値は0．1以上が好ましく、より好ましくは0．15以上、さらに好ましくは0．2以上である。

本発明の一実施態様では、黒鉛粒子は、表面が低結晶の炭素で被覆された状態にある。

【0025】

低結晶化の方法 - 1 :

黒鉛粒子の表面を低結晶化させる方法として、有機化合物を黒鉛粒子表面に付着させ、 $100\sim300$  の温度範囲で熱処理を行った後に、 $900\sim1500$  の温度範囲で不活性雰囲気下にて焼成する方法が挙げられる。

有機化合物としては、特に限定されないが、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、フェノール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、フラン樹脂、セルロース樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリイミド樹脂及びエポキシ樹脂を用いることができる。

【0026】

手順としては、有機化合物を溶剤と混ぜて液状にして黒鉛粒子と混合及び混練し、その

10

20

30

40

50

後に溶剤を揮発させ、焼成処理を行うことで黒鉛粒子表面を低結晶性の炭素層で被覆することができる。また、有機化合物と黒鉛粒子を粉体同士で単純に混合し、それを熱処理する方法でも良い。

【0027】

低結晶化の方法 - 2 :

黒鉛粒子の表面を低結晶化させる方法として、機械的な処理を行って表面の結晶を荒らす方法も例示することができる。処理装置は特に限定されないが、メカノフュージョン(登録商標)(ホソカワミクロン(株)製)、ファカルティ(登録商標)(ホソカワミクロン(株)製)、ハイブリダイザ(登録商標)(株)奈良機械製作所製)等が挙げられる。

10

【0028】

また、通常は粉碎することを目的として用いられる装置も、条件を調整することで使用することができる。使用できる装置は特に限定されないが、ACMパルベライザー(ホソカワミクロン(株)製)、ターボミル(マツボー(株)製)、ジェットミル((株)セイシン企業製)、その他メディアを使用するロッドミル、ボールミル等が挙げられる。

【0029】

負極活物質の黒鉛粒子内部の結晶構造は、配向性が低い方がリチウムイオンを様々な方向から受入れ、放出できるメリットがある。また、黒鉛粒子内部の結晶構造が黒鉛粒子表面の低結晶構造と複合化されることで大電流で使える電池容量割合が増える効果がある。

【0030】

本発明の一実施態様にかかる黒鉛粒子のBET比表面積は $1 \sim 10 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、より好ましくは $2 \sim 8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 7 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が大きすぎると副反応が促進される。また、比表面積が小さすぎると固体電解質粒子との接触面積が小さくなるので十分な電池特性を得られない傾向がある。

20

BET比表面積は、窒素ガスの吸着脱離量から算出することが可能であり、例えば、NOVA-1200(ユアサイオニクス(株)製)を使用することが可能である。

【0031】

本発明の一実施態様にかかる負極には、負極活物質が35~45質量部、固体電解質が45~55質量部、導電助剤が5~10質量部含まれる。このような配合比とした負極を用いた全固体リチウムイオン電池は、放電容量、充放電レート特性、サイクル特性がさら

30

【0032】

[導電助剤]

導電助剤としては、炭素材料を使用することが好ましい。炭素材料は特に限定されないが、デンカブラック(登録商標)(電気化学工業(株)製)、ケッチェンブラック(登録商標)(ライオン(株)製)、黒鉛微粉SFGシリーズ(Timcal社製)、グラフェン等の粒子状炭素を使用することができる。

また、気相法炭素繊維「VGC F(登録商標)」シリーズ(昭和電工(株)製)、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン等の繊維状炭素を使用することもできる。これらの導電助剤は1種類でも、2種類以上を組み合わせることもできる。導電助剤は、粒子状炭素、繊維状炭素のいずれか、またはこれらの組合せで用いることもできる。

40

【0033】

[固体電解質]

本発明の一実施態様にかかる固体電解質は、体積基準累積粒径分布における50%径であるD50が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。より好ましくはD50が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは、D50が $5 \sim 10 \mu\text{m}$ である。D50をこのような範囲とすることで、固体電解質粒子と負極活物質との良好な接触を保つことができ、電極の抵抗値が低下し、充放電レート特性が向上する。

体積基準累積粒径分布は、レーザー回折式粒度分布測定装置を使用することで測定可能である。例えば、マルバーン製マスターサイザー(登録商標)が使用可能である。

50

## 【0034】

本発明では、固体電解質の粉体物性値、負極活物質の粉体物性値及び結晶構造を特定の範囲に制御することにより、固体電解質と負極活物質の間の接触面積が増加し、リチウムイオンの挿入脱離反応を改善することができる。従って、固体電解質の種類は限定されず、公知の固体電解質を使用すれば、本発明の効果は発揮される。

## 【0035】

本発明の一実施態様にかかる固体電解質では、例えば、酸化物系固体電解質または硫化物系固体電解質を使用する。

酸化物系固体電解質としては、ガーネット型複合酸化物、ペロブスカイト型複合酸化物、LISICON型複合酸化物、NASICON型複合酸化物、Liアルミナ型複合酸化物、LIPON、酸化物ガラスが挙げられる。これらの酸化物系固体電解質のうち、負極電位が低くても安定的に使用できる酸化物系固体電解質を選択することが好ましい。例えば、 $La_{0.51}Li_{0.34}TiO_{2.94}$ 、 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 、 $50Li_4SiO_4 \cdot 50Li_3BO_3$ 、 $Li_{2.9}PO_{3.3}N_{0.46}$ 、 $Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O_4$ 、 $Li_{1.07}Al_{0.69}Ti_{1.46}(PO_4)_3$ 、 $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ が好適である。

10

## 【0036】

硫化物系固体電解質としては、硫化物ガラス、硫化物ガラスセラミック、Thio-LISICON型硫化物が挙げられる。これらの硫化物系固体電解質のうち、負極電位が低くても安定的に使用できる硫化物系固体電解質を選択することが好ましい。例えば、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、 $30Li_2S \cdot 26B_2S_3 \cdot 44LiI$ 、 $63Li_2S \cdot 36SiS_2 \cdot 1Li_3PO_4$ 、 $57Li_2S \cdot 38SiS_2 \cdot 5Li_4SiO_4$ 、 $70Li_2S \cdot 30P_2S_5$ 、 $50Li_2S \cdot 50GeS_2$ 、 $Li_7P_3S_{11}$ 、 $Li_{3.25}P_{0.95}S_4$ 、 $Li_3PS_4$ 、 $Li_2S \cdot P_2S_3 \cdot P_2S_5$ が好適である。

20

## 【0037】

負極電位が低くても安定的に使用できる固体電解質を、本発明の負極活物質と組み合わせることで、全固体リチウムイオン電池の電池性能がさらに向上する。上記の固体電解質は1種類で用いてもよいし、2種以上を組み合わせることも可能である。本発明の一実施態様にかかる固体電解質には、硫化物系固体電解質を使用することがさらに好ましい。

30

## 【0038】

## [負極合剤]

本発明の一実施態様に係る負極合剤は、負極活物質を35~45質量部、固体電解質を45~55質量部、導電助剤を5~10質量部含む。このような配合比とした負極合剤を用いて負極を製造することにより、放電容量、充放電レート特性、サイクル特性がさらに向上する。

## 【0039】

## [正極]

正極には公知の正極活物質が採用可能である。例えば、 $LiCoO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiVO_2$ 、 $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 等の岩塩型層状活物質、 $LiMn_2O_4$ 等のスピネル型活物質、 $LiFePO_4$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $LiNiPO_4$ 、 $LiCuPO_4$ 等のオリビン型活物質、 $Li_2S$ 等の硫化物活物質等を使用することができる。

40

## 【0040】

正極活物質のD50は2~15 $\mu m$ が好ましく、3~10 $\mu m$ がより好ましい。正極活物質の粒子サイズも固体電解質の粒子サイズに近い方が望ましい。

## 【0041】

## [結着剤]

負極、正極の形状を維持するために公知の結着剤を用いることもできる。例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリウレタン、ポリシロキサン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリブタジエン等を用いることができる。

50

## 【 0 0 4 2 】

## [ メカニカルミリング ]

固体電解質粒子の製造、及び、各活物質粒子、固体電解質粒子及び導電助剤を混合する手段は特に限定されないが、乳鉢を用いた均一化の他にも、遊星ミル、ボールミル、振動ミル、メカノフュージョン（登録商標）等を用いてメカニカルミリング処理を行うことができる。

## 【 0 0 4 3 】

## [ 集電体 ]

集電体としては、正極にはアルミ箔が使用可能であり、負極にはニッケル箔が使用可能である。集電体には圧延箔、電解箔のいずれも用いることができる。

10

## 【 0 0 4 4 】

集電体として、カーボンコートしたアルミ箔、ニッケル箔を用いることもできる。カーボンコートする方法は特に限定されない。またカーボンコート層に含まれるカーボンも特に限定されないが、アセチレンブラック、ケッチェンブラック（登録商標）、カーボンナノチューブ、グラフェン、気相法炭素繊維、人造黒鉛微粉末等を用いることができる。

## 【 実施例 】

## 【 0 0 4 5 】

以下に実施例及び比較例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、これらは説明のための単なる例示であって、本発明はこれらによって何等制限されるものではない。なお、粉体物性（D50、BET比表面積）、結晶構造（d002、配向性指数、ラマンR値）は下記方法によって評価した。

20

## 【 0 0 4 6 】

## [ D50 ]

体積基準累積粒径分布における50%径であるD50（ $\mu\text{m}$ ）はレーザー回折式粒度分布測定装置としてマルバーン製マスターサイザー（登録商標）を使用して、水を溶媒に用いた湿式法により測定した。

## [ BET比表面積 ]

BET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）はNOVA-1200（ユアサイオニクス（株）製）使用し、窒素ガスの吸着脱離量からBET法により算出した。

## 【 0 0 4 7 】

## [ d002 ]

黒鉛結晶面間隔d002は、粉末X線回折（XRD）法を用い、日本学術振興会、第117委員会資料、117-71-A-1（1963）、日本学術振興会、第117委員会資料、117-121-C-5（1972）、稲垣道夫、「炭素」、1963、No.36、25-34頁に記載の方法に基づいて算出した。

30

## [ 配向性指数 ]

配向性指数は、粉末X線回折（XRD）法を用い、黒鉛の（110）面と（004）面に帰属される回折ピークの強度比 $I(110)/I(004)$ を算出することにより評価した。

## 【 0 0 4 8 】

## [ R値 ]

日本分光株式会社製JASCO NRS-3100を用い、ラマン分光法で励起波長532nm、入射スリット幅200 $\mu\text{m}$ 、露光時間15秒、積算回数2回、回折格子600本/mmの条件で測定を行い、1300~1400 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にあるピークの強度（ $I_D$ ）と1580~1620 $\text{cm}^{-1}$ の範囲にあるピークの強度（ $I_G$ ）を測定し、R値（ $I_D/I_G$ ）を算出した。

40

## 【 0 0 4 9 】

## 実施例1：

## [ 固体電解質層 ]

アルゴン雰囲気下で出発原料の $\text{Li}_2\text{S}$ （日本化学（株）製）と $\text{P}_2\text{S}_5$ （シグマ アル

50

ドリッチ（ジャパン合同会社製）を75：25のモル比率で秤量して混ぜ合わせ、遊星型ボールミル（P-5型、フリッチュ・ジャパン（株）製）及びジルコニアボール（10 mm 7個、3 mm 10個）を用いて20時間メカニカルミリング（回転数400 rpm）することにより、D50が8 μmのLi<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>非晶質固体電解質を得た。

内径10 mmのポリエチレン製ダイとSUS製のパンチを用いて、一軸プレス成形機によりプレス成形を行うことで、電池評価試験に用いる固体電解質層を得た。

【0050】

[負極]

石油系コークスをバンタムミル（ホソカワミクロン（株）製）を用いて粉碎し、ターボクラシファイヤー（日清エンジニアリング（株）製）を用いて気流分級によりD50が5 μmの原料粉体を得た。

この原料粉体を誘導加熱炉を用いてアルゴンガス気流下において3000の熱処理を10分間行って黒鉛粒子Aを得た。

黒鉛粒子A 90質量部と石炭系ピッチ10質量部を混ぜ合わせ、200の熱を加えながら30分間混練した。

その後、アルゴン気流下において1000で1時間の焼成処理を行い、最後に目開き45 μmの篩を通すことで負極活物質として用いる黒鉛粒子Bを得た。

【0051】

黒鉛粒子Bは、BET比表面積：3 m<sup>2</sup>/g、ラマンR値：0.2であった。また、粉末X線回折法により測定し算出した配向性指数は0.4、d002は0.3362 nmであった。

アルゴンガス雰囲気にしたグローブボックス内で黒鉛粒子B 45質量部、前記固体電解質（Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>、D50：8 μm）45質量部、導電助剤としてデンカブラック（登録商標）（HS-100）10質量部を混合し、さらに遊星型ボールミルを用いて100 rpmで1時間ミリング処理することにより均一化し、内径10 mmのポリエチレン製ダイとSUS製のパンチを用いて一軸プレス成形機により400 MPaでプレス成形することで、電池評価試験に用いる負極を得た。

【0052】

[正極]

正極活物質LiCoO<sub>2</sub>（日本化学工業（株）製、D50：10 μm）55質量部、固体電解質（Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>、D50：8 μm）40質量部、デンカブラック（HS-100）5質量部を混合し、さらに遊星型ボールミルを用いて100 rpmで1時間ミリング処理することにより均一化し、内径10 mmのポリエチレン製ダイとSUS製のパンチを用いて一軸プレス成形機により400 MPaでプレス成形することで、電池評価試験に用いる正極を得た。

【0053】

[電池の組み立て]

負極、固体電解質層、正極を内径10 mmのポリエチレン製ダイの中に積層し、両側からSUS製のパンチで100 MPaの圧力で挟むことで、設計容量25 mAhの試験電池を得た。

【0054】

[電池評価]

一回目の充電は1.25 mA（0.05 C）で4.2 Vまで定電流充電を行い、続いて4.2 Vの一定電圧で40時間の定電圧充電を行った。

その後、1.25 mA（0.05 C）にて2.75 Vになるまで定電流放電を行った。初回充放電時の容量を放電容量とした。

2.5 mA（0.1 C）で放電した時の放電容量を100%とし、これに対する75 mA（3.0 C）で放電した時の放電容量の割合をレート特性（%）とした。

25にて測定した初回の放電容量を100%として、500サイクル後の放電容量をサイクル特性（%）とした。サイクル特性の測定においては、充電は4.2 Vになるまで

10

20

30

40

50

5.0 mA (0.2 C) の定電流充電を行い、続いて 4.2 V の一定電圧で 0.05 C まで電流が小さくなるまで定電圧充電を行った。また、放電は 25 mA (1.0 C) の定電流放電で 2.75 V になるまで行った。電池の放電容量 (mAh/g)、レート特性 (%) 及びサイクル特性 (%) の評価結果を表 1 に示す。

【0055】

実施例 2 :

石油系コークスをバンタムミル (ホソカワミクロン (株) 製) を用いて粉碎し、ターボクラシファイヤー (日清エンジニアリング (株) 製) を用いて気流分級により D50 が 3 μm の原料粉体を得た。それ以外は実施例 1 と同様に処理して、表 1 に記載の物性値 (BET 比表面積、原料粉体の D50、配向性指数、ラマン値及び d0002) を有する黒鉛粒子 C を得た。

負極活物質として黒鉛粒子 C を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【0056】

実施例 3 :

石油系コークスをバンタムミル (ホソカワミクロン (株) 製) を用いて粉碎し、ターボクラシファイヤー (日清エンジニアリング (株) 製) を用いて気流分級により D50 が 7 μm の原料粉体を得た。それ以外は実施例 1 と同様に処理して、表 1 に記載の物性値を有する黒鉛粒子 D を得た。

負極活物質として黒鉛粒子 D を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【0057】

実施例 4 :

石油系コークスをバンタムミル (ホソカワミクロン (株) 製) を用いて粉碎し、ターボクラシファイヤー (日清エンジニアリング (株) 製) を用いて気流分級により D50 が 8 μm の原料粉体を得た。それ以外は実施例 1 と同様に処理して、表 1 に記載の物性値を有する黒鉛粒子 E を得た。

負極活物質として黒鉛粒子 E を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【0058】

実施例 5 :

黒鉛粒子 A に、メカノフュージョン (ホソカワミクロン (株) 製) を用いて 10 分間、表面に衝撃を加える処理を行って表 1 に記載の物性値を有する黒鉛粒子 F を得た。

負極活物質として黒鉛粒子 F を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【0059】

実施例 6 :

メカノフュージョン (ホソカワミクロン (株) 製) を用いて 60 分間処理した以外は実施例 5 と同様に処理して、表 1 に記載の物性値を有する黒鉛粒子 G を得た。

負極活物質として黒鉛粒子 G を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【0060】

実施例 7 :

導電助剤として、デンカブラック 5 質量部、気相法炭素繊維 V G C F (登録商標) - H (昭和電工 (株) 製) 5 質量部を用いた以外は、実施例 1 と同じ方法で負極を作製した。

10

20

30

40

50

それ以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 1 】

実施例 8 :

固体電解質のメカニカルミリングを 4 0 時間行って得た D 5 0 が 2  $\mu$  m の  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  非晶質固体電解質を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

実施例 9 :

固体電解質のメカニカルミリングを 3 0 時間行って得た D 5 0 が 5  $\mu$  m の  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  非晶質固体電解質を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 3 】

実施例 1 0 :

固体電解質のメカニカルミリングを 1 2 時間行って得た D 5 0 が 1 0  $\mu$  m の  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  非晶質固体電解質を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 4 】

実施例 1 1 :

アルゴン雰囲気下で出発原料の  $\text{Li}_2\text{S}$  (日本化学製)、 $\text{P}_2\text{S}_3$  (シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社製) 及び  $\text{P}_2\text{S}_5$  (シグマ アルドリッチ ジャパン合同会社製) を上記の組成で秤量して混ぜ合わせ、遊星型ボールミル ( P - 5 型、フリッチュ・ジャパン (株) 製) 及びジルコニアボール ( 1 0 m m 7 個、3 m m 1 0 個) を用いて 3 0 時間メカニカルミリング ( 回転数 4 0 0 r p m ) することにより D 5 0 が 8  $\mu$  m の  $7.5 \text{Li}_2\text{S} \cdot 5 \text{P}_2\text{S}_3 \cdot 2.0 \text{P}_2\text{S}_5$  固体電解質を得た。それ以外は実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 5 】

実施例 1 2 :

固体電解質 (  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、D 5 0 : 8  $\mu$  m ) 4 7 . 5 質量部、負極活物質 4 7 . 5 質量部、デンカブラック (登録商標) ( H S - 1 0 0 ) を 5 質量部として混合して負極を作製した。それ以外は実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 6 】

実施例 1 3 :

表 1 に物性値を示す表面炭素が低結晶化されていない黒鉛粒子 A を負極活物質とした以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

実施例 1 4 :

石油系コークスをバンタムミル ( ホソカワミクロン (株) 製) を用いて粉碎し、ターボクラシファイヤー (日清エンジニアリング (株) 製) を用いて気流分級により D 5 0 が 1 0  $\mu$  m の原料粉体を得た。それ以外は、実施例 1 と同様に処理して、表 1 に記載の物性値を有する黒鉛粒子 H を得た。

負極活物質として黒鉛粒子 H を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 8 】

実施例 1 5 :

メカノフュージョン ( ホソカワミクロン (株) 製) を用いて 1 2 0 分間処理した以外は

10

20

30

40

50

実施例 5 と同様に処理して、表 1 に記載の物性値を有する黒鉛粒子 I を得た。

負極活物質として黒鉛粒子 I を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

比較例 1 :

負極に導電助剤を用いなかったこと以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 0 】

比較例 2 :

石油系コークスをバンタムミル（ホソカワミクロン（株）製）を用いて粉碎し、ターボクラシファイヤー（日清エンジニアリング（株）製）を用いて気流分級により D 5 0 が 2 0  $\mu$  m の原料粉体を得た。それ以外は実施例 1 と同様に処理して、表 1 に記載の物性値を有する黒鉛粒子 J を得た。

負極活物質として黒鉛粒子 J を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 1 】

比較例 3 :

負極活物質として人造黒鉛粉 S F G 6（T I M C A L 社製）を用いた以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 2 】

比較例 4 :

石油系コークスをバンタムミル（ホソカワミクロン（株）製）を用いて粉碎し、ターボクラシファイヤー（日清エンジニアリング（株）製）を用いて気流分級により D 5 0 が 5  $\mu$  m の原料粉体を得た。

この原料粉体を誘導加熱炉を用いてアルゴンガス気流下において 1 3 0 0 の熱処理を 1 0 分間行って炭素粉を得た。この炭素粉を負極活物質として用いた以外は実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 3 】

比較例 5 :

固体電解質のメカニカルミリングを 9 時間行った以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 4 】

比較例 6 :

固体電解質のメカニカルミリング 6 時間行った以外は、実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 5 】

比較例 7 :

固体電解質（ $Li_3PS_4$ 、D 5 0 : 8  $\mu$  m）4 9 質量部、負極活物質 4 9 質量部、デンカブラック（登録商標）（H S - 1 0 0）を 2 質量部混合して負極を作製した。それ以外は実施例 1 と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表 1 に示す。

【 0 0 7 6 】

比較例 8

10

20

30

40

50

原料粉体を誘導加熱炉を用いてアルゴンガス気流下において2500の熱処理を10分間行って黒鉛粒子を得た以外は実施例1と同様に処理して、表1に記載の物性値を有する黒鉛粒子Kを得た。

負極活物質として黒鉛粒子Kを用いた以外は、実施例1と同じ条件で固体電解質層、負極及び正極を作製し、試験用電池を作製して試験を行った。電池特性の評価結果を表1に示す。

【0077】

【表 1】

	負極活物質	負極活物質の物性値				負極の導電助剤	負極の固体電解質		電池特性			
		BET (m <sup>2</sup> /g)	D50 (μm)	配向性指数	ラマン R値		d002 (nm)	種類	D50 (μm)	放電容量 (mAh/g)	レート特性 (%)	サイクル特性 (%)
実施例1	黒鉛粒子B	3	5	0.4	0.2	0.3362	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	40	88	83
実施例2	黒鉛粒子C	4	3	0.3	0.2	0.3362	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	42	89	85
実施例3	黒鉛粒子D	2.6	7	0.6	0.2	0.3364	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	40	87	82
実施例4	黒鉛粒子E	2.2	8	0.7	0.2	0.3365	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	38	84	80
実施例5	黒鉛粒子F	6	5	0.4	0.24	0.3362	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	41	89	83
実施例6	黒鉛粒子G	10	4	0.4	0.3	0.3362	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	42	90	86
実施例7	黒鉛粒子B	3	5	0.4	0.2	0.3362	HS-100:5質量部 VGCF:5質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	41	94	92
実施例8	黒鉛粒子B	3	5	0.4	0.2	0.3362	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	2	43	90	86
実施例9	黒鉛粒子B	3	5	0.4	0.2	0.3362	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	5	42	89	83
実施例10	黒鉛粒子B	3	5	0.4	0.2	0.3362	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	10	37	84	80
実施例11	黒鉛粒子B	3	5	0.4	0.2	0.3362	HS-100:10質量部	Li <sub>2</sub> S・P <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ・ P <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	8	40	88	83
実施例12	黒鉛粒子B	3	5	0.4	0.2	0.3362	HS-100:5質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	36	81	76
実施例13	黒鉛粒子A	4	5	0.4	0.09	0.3362	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	39	83	71
実施例14	黒鉛粒子H	1.3	10	0.6	0.2	0.3367	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	35	76	69
実施例15	黒鉛粒子I	15	4	0.4	0.3	0.3362	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	40	87	70
比較例1	黒鉛粒子B	3	5	0.4	0.2	0.3362	なし	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	5	N/A	N/A
比較例2	黒鉛粒子J	1.2	20	0.7	0.2	0.3367	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	30	68	60
比較例3	SFG6	6	5	0.05	0.08	0.3356	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	39	55	62
比較例4	炭素粉	4	5	N/A	1.1	N/A	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	31	79	67
比較例5	黒鉛粒子B	3	5	0.4	0.2	0.3362	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	12	40	74	69
比較例6	黒鉛粒子B	3	5	0.4	0.2	0.3362	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	20	35	59	56
比較例7	黒鉛粒子B	3	5	0.4	0.2	0.3362	HS-100:2質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	18	21	N/A
比較例8	黒鉛粒子K	4	5	0.9	0.2	0.3377	HS-100:10質量部	Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	8	31	77	75

【0078】

表1に示される結果から、負極に含まれる固体電解質のD50が10μmである実施例10の電池は、D50が10μmより大きい比較例5(D50:12μm)及び比較例6(D50:20μm)の電池に比べ、レート特性及びサイクル特性が優れていることがわ

かる。

また、負極活物質のD50が10 $\mu$ mである実施例14の電池は、D50が10 $\mu$ mより大きい比較例2(D50:20 $\mu$ m)に比べ、放電容量、レート特性及びサイクル特性が優れていることがわかる。

負極活物質のd002が0.3362nmである実施例1の電池は、d002が0.3360nmより小さい比較例3(d002:0.3356nm)に比べ、レート特性及びサイクル特性が優れていることがわかる。また、負極活物質のd002が0.3367nmである実施例14の電池は、d002が0.3370nmより大きい比較例8(d002:0.3377nm)に比べ、放電容量が優れていることがわかる。

さらに、負極に含まれる導電助剤の量が負極100質量部当たり5質量部である実施例12の電池は、負極に含まれる導電助剤の量が負極100質量部当たり2質量部である比較例7に比べ、放電容量、レート特性及びサイクル特性が優れていることがわかる。

#### 【要約】

本発明は固体電解質、負極、正極を含む全固体リチウムイオン電池であって、前記固体電解質は酸化物系固体電解質及び硫化物系固体電解質から選ばれる少なくとも1種であって、体積基準累積粒径分布における50%径(D50)が0.1~10 $\mu$ mであり、前記負極は前記固体電解質、負極活物質及び導電助剤を含み、前記負極活物質は黒鉛結晶面間隔d002が0.3360~0.3370nmでD50が1~10 $\mu$ mの黒鉛粒子を含み、前記負極が負極活物質35~45質量部、固体電解質45~55質量部、導電助剤5~10質量部を含む全固体リチウムイオン電池に関する。

本発明によれば、固体電解質と負極活物質の間の接触面積が増加し、リチウムイオンの挿入脱離反応が改善され、安全性が高く低抵抗で長サイクル寿命の全固体リチウムイオン電池の実現が可能である。

10

20

---

フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I  
H 0 1 M 4/133 (2010.01) H 0 1 M 4/133  
H 0 1 M 4/36 D

(56) 参考文献 特開 2 0 1 4 - 1 3 7 8 6 8 ( J P , A )  
特開 2 0 1 1 - 1 3 4 6 1 7 ( J P , A )  
特開 2 0 1 3 - 0 6 9 4 1 6 ( J P , A )  
特表 2 0 1 2 - 5 1 9 1 2 4 ( J P , A )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , DB名)  
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2、1 0 / 0 5 - 1 0 / 0 5 8 7