

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7006545号
(P7006545)

(45)発行日 令和4年1月24日(2022.1.24)

(24)登録日 令和4年1月11日(2022.1.11)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 10/052 (2010.01)

H 0 1 M 10/052

H 0 1 M 10/0585 (2010.01)

H 0 1 M 10/0585

H 0 1 M 10/0562 (2010.01)

H 0 1 M 10/0562

H 0 1 M 50/262 (2021.01)

H 0 1 M 50/262

E

H 0 1 M 4/38 (2006.01)

H 0 1 M 4/38

Z

請求項の数 1 (全13頁)

(21)出願番号 特願2018-167618(P2018-167618)

(22)出願日 平成30年9月7日(2018.9.7)

(65)公開番号 特開2020-42931(P2020-42931A)

(43)公開日 令和2年3月19日(2020.3.19)

審査請求日 令和2年11月25日(2020.11.25)

(73)特許権者 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 100129838

弁理士 山本 典輝

(74)代理人 100101203

弁理士 山下 昭彦

(74)代理人 100104499

弁理士 岸本 達人

(72)発明者 長瀬 浩

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自

動車株式会社内

審査官 川口 陽己

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極、固体電解質層及び負極を含む積層体と、前記積層体を拘束する拘束手段とを備え、前記負極が負極活物質としてSi、Sn及びこれらの合金から選択される1種以上を含み、前記拘束手段による初期拘束圧をX(MPa)とし、前記負極活物質1粒子あたりの粒子外部への膨張量の最大値をY(μm)とした場合に、下記式(1)の関係を満たす、固体電池。

【数1】

$$0.02 \leq \frac{Y^2}{\sqrt{X}} \leq 0.14 \quad \cdots (1)$$

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は固体電池等を開示する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1、2に開示されているように、正極と負極と固体電解質層との積層体を備える固体電池において、負極活物質として充放電時の膨張・収縮量の大きなケイ素等を用いる

場合がある。また、特許文献 1、2 に開示されているように、固体電池においては、正極と負極と固体電解質層との積層体に対して拘束圧力を付与する場合がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【文献】特開 2018-106984 号公報

特開 2017-084500 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

固体電池において充放電時の膨張・収縮量の大きな負極活物質を用いた場合、電池の充放電に伴って材料間の剥がれや電極内での割れが発生し、電池抵抗の上昇等の問題が生じ易い。このような問題に対しては、例えば、正極と負極と固体電解質との積層体に対して大きな拘束圧を付与することが有効である。しかしながら、積層体に大きな拘束圧を付与するためには、拘束手段の大型化が必要となり、電池の体積エネルギー密度等が低下する虞がある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本願は、上記課題を解決するための手段の一つとして、正極、固体電解質層及び負極を含む積層体と、前記積層体を拘束する拘束手段とを備え、前記負極が負極活物質として Si、Al、Sn 及びこれらの合金から選択される 1 種以上を含み、前記拘束手段による初期拘束圧を X (MPa) とし、前記負極活物質 1 粒子あたりの粒子外部への膨張量の最大値を Y (μm) とした場合に、下記式 (1) の関係を満たす、固体電池を開示する。

【0006】

【数 1】

$$\frac{Y^2}{\sqrt{X}} \leq 0.14 \quad \dots (1)$$

【発明の効果】

【0007】

本発明者の新たな知見によると、固体電池において、上記の式 (1) の関係を満たすように、負極活物質 1 粒子あたりの膨張量に応じて積層体への初期拘束圧を決定することで、電池の充放電時における負極活物質の膨張・収縮に伴う電池抵抗の上昇を顕著に抑えることができる。また、負極活物質 1 粒子あたりの膨張量に応じて積層体への初期拘束圧を決定することで、拘束手段の不要な大型化を回避することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】固体電池 100 の構成を概略的に示す図である。

【図 2】「負極活物質 1 粒子あたりの粒子外部への膨張量の最大値」について説明するための図である。

【図 3】従来技術における課題について説明するための SEM 画像図である。

【図 4】負極活物質の 1 粒子あたりの膨張量の最大値 (μm) と、充放電サイクル後における電池の抵抗上昇率 (%) と、拘束手段による拘束圧力 (MPa) との関係を示す図である。

【図 5】負極活物質の 1 粒子あたりの膨張量の最大値 (μm) と、充放電サイクル後における電池の抵抗上昇率 (%) と、拘束手段による拘束圧力 (MPa) との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

1. 固体電池 100

図1に固体電池100の構成を概略的に示す。図1に示すように、固体電池100は、正極10、固体電解質層20及び負極30を含む積層体40と、積層体40を拘束する拘束手段50とを備える。固体電池100においては、負極30が負極活物質としてSi、Al、Sn及びこれらの合金から選択される1種以上を含む。また、固体電池100においては、拘束手段50による初期拘束圧をX(MPa)とし、負極活物質1粒子あたりの粒子外部への膨張量の最大値をY(μm)とした場合に、下記式(1)の関係が満たされる。

【0010】

【数2】

$$\frac{Y^2}{\sqrt{X}} \leq 0.14 \quad \dots (1)$$

10

【0011】

1. 1. 正極10

正極10の構成は当業者にとって自明であるが、以下、一例について説明する。正極10は、通常、正極活物質と、任意成分として固体電解質、バインダー、導電助剤及びその他の添加剤(増粘剤等)とを含む正極合材層12を備える。また、当該正極合材層12と接触する正極集電体11を備えることが好ましい。

【0012】

正極集電体11は、金属箔や金属メッシュ等により構成すればよい。特に金属箔が好ましい。正極集電体を構成する金属としては、ステンレス鋼、ニッケル、クロム、金、白金、アルミニウム、鉄、チタン、亜鉛等が挙げられる。正極集電体11は、金属箔や基材にこれら金属をめっき、蒸着したものであってもよい。正極集電体11の厚みは特に限定されるものではない。例えば0.1μm以上1mm以下であることが好ましく、1μm以上100μm以下であることがより好ましい。

20

【0013】

正極合材層12に含まれる正極活物質は固体電池の正極活物質として公知のものをいずれも採用できる。公知の活物質のうち、後述の負極活物質よりも充放電電位が貴な電位を示す物質を正極活物質とすればよい。例えば、正極活物質としてコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、 $Li(Ni, Mn, Co)O_2$ ($Li_{1+\alpha}Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$)、マンガン酸リチウム、スピネル型リチウム複合酸化物、チタン酸リチウム、リン酸金属リチウム($LiMPO_4$ 、MはFe、Mn、Co、Niから選ばれる少なくとも1種)等のリチウム含有酸化物を用いることができる。正極活物質は1種のみを単独で用いてもよいし2種以上を混合して用いてもよい。正極活物質は表面にニオブ酸リチウムやチタン酸リチウムやリン酸リチウム等の被覆層を有していてもよい。正極活物質の形状は特に限定されるものではない。例えば、粒子状や薄膜状とすることが好ましい。正極合材層12における正極活物質の含有量は特に限定されるものではなく、従来の固体電池の正極合材層に含まれる正極活物質の量と同等とすればよい。

30

【0014】

正極合材層12に任意成分として含まれる固体電解質は固体電池の固体電解質として公知のものをいずれも採用できる。例えば、硫化物固体電解質を採用することが好ましい。また、所望の効果を発揮できる範囲で、硫化物固体電解質以外の無機固体電解質を含んでもよい。硫化物固体電解質の具体例としては構成元素としてLi、P及びSを含む固体電解質が挙げられる。具体的には、 $Li_2S-P_2S_5$ 、 Li_2S-SiS_2 、 $LiI-Li_2S-SiS_2$ 、 $LiI-Si_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-LiBr-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2O-Li_2S-P_2S_5$ 、 $LiI-Li_2S-P_2O_5$ 、 $LiI-Li_3PO_4-P_2S_5$ 、 $Li_2S-P_2S_5-GeS_2$ 等が挙げられる。これらの中でも、特に、 $Li_2S-P_2S_5$ を含む硫化物固体電解質がより好ましい。固体電解質2は1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用

40

50

いてもよい。固体電解質の形状は特に限定されるものではない。例えば、粒子状とすることが好ましい。正極合材層 12 における固体電解質の含有量は特に限定されるものではなく、従来の固体電池の正極合材層に含まれる固体電解質の量と同等とすればよい。

【0015】

正極合材層 12 に任意成分として含まれる導電助剤は、固体電池において採用される導電助剤として公知のものをいずれも採用できる。例えば、アセチレンブラック (AB) やケッチェンブラック (KB) や気相法炭素繊維 (VGCF) やカーボンナノチューブ (CNT) やカーボンナノファイバー (CNF) や黒鉛等の炭素材料；ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属材料を用いることができる。特に炭素材料が好ましい。導電助剤は 1 種のみを単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。導電助剤の形状は特に限定されるものではない。例えば、粒子状とすることが好ましい。正極合材層 12 における導電助剤の含有量は特に限定されるものではなく、従来の固体電池の正極合材層に含まれる導電助剤の量と同等とすればよい。

10

【0016】

正極合材層 12 に任意成分として含まれるバインダーは、固体電池において採用されるバインダーとして公知のものをいずれも採用できる。例えば、スチレンブタジエンゴム (SBR)、カルボキシメチルセルロース (CMC)、アクリロニトリルブタジエンゴム (ABR)、ブタジエンゴム (BR)、ブチルゴム (IIR)、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)、これらの共重合体、これらと他の成分との共重合体等の中から選ばれる少なくとも 1 種を用いることができる。正極合材層におけるバインダーの含有量は特に限定されるものではなく、従来の固体電池の正極合材層に含まれるバインダーの量と同等とすればよい。

20

【0017】

以上の構成を備える正極 10 は、正極活物質と、任意に含有させる固体電解質、バインダー及び導電助剤等とを非水溶媒に入れて混練することによりスラリー状の電極組成物を得た後、この電極組成物を正極集電体の表面に塗布し乾燥する等の過程を経ることにより容易に製造することができる。ただし、このような湿式法に限定されるものではなく、乾式にて正極を製造することも可能である。このようにして正極集電体の表面にシート状の正極合剤層を形成する場合、正極合剤層の厚みは、例えば $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 1mm 以下であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

30

【0018】

1. 2. 固体電解質層 20

固体電解質層 20 の構成は当業者にとって自明であるが、以下、一例について説明する。固体電解質層 20 は少なくとも固体電解質を含む。また、固体電解質層 20 は任意にバインダー等のその他の成分を含んでもよい。

【0019】

固体電解質層 20 に含まれる固体電解質は、固体電池の固体電解質として公知のものをいずれも採用できる。特に、上述したように硫化物固体電解質が好ましい。固体電解質層 20 において、固体電解質は 1 種のみを単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよい。固体電解質の形状は特に限定されるものではない。例えば、粒子状とすることができ。固体電解質層 20 における固体電解質の含有量は特に限定されるものではなく、従来の固体電池の固体電解質層に含まれる固体電解質の量と同等とすればよい。

40

【0020】

固体電解質層 20 に任意成分として含まれるバインダーは、固体電池において採用されるバインダーとして公知のものをいずれも採用できる。バインダーの具体例は上述した通りである。固体電解質層 20 におけるバインダーの含有量は特に限定されるものではなく、従来の固体電池の固体電解質層に含まれるバインダーの量と同等とすればよい。

【0021】

以上の構成を備える固体電解質層 50 は、固体電解質と任意にバインダーとを非水溶媒に入れて混練することによりスラリー状の電解質組成物を得た後、この電解質組成物を基材

50

の表面、或いは、上述の正極活物質層や負極活物質層の表面に塗布し乾燥する等の過程を経ることにより容易に製造することができる。このようにしてシート状の固体電解質層を形成する場合、固体電解質層の厚みは、例えば $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0022】

1.3. 負極30

負極30は負極活物質としてSi、Al、Sn及びこれらの合金（Si合金、Al合金、Sn合金）から選択される1種以上を含む。また、負極30は、任意成分として固体電解質、バインダー、導電助剤及びその他の添加剤（増粘剤等）を含んでいてもよい。より具体的には、負極30は負極活物質等を含む負極合材層32を備えることが好ましい。また、当該負極合材層32と接触する負極集電体31を備えることが好ましい。

10

【0023】

負極集電体31は、金属箔や金属メッシュ等により構成すればよい。特に金属箔が好ましい。負極集電体31を構成する金属としては、銅、ニッケル、鉄、チタン、コバルト、亜鉛、ステンレス鋼等が挙げられる。特に銅が好ましい。負極集電体21は、金属箔や基材にこれら金属をめっき、蒸着したものであってもよい。負極集電体21の厚みは特に限定されるものではない。例えば $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0024】

負極合材層32は負極活物質としてSi、Al、Sn及びこれらの合金から選択される1種以上を含む。また、所望の効果を発揮できる範囲で、Si、Al、Sn及びこれらの合金以外のその他の負極活物質を含んでいてもよい。その他の負極活物質としては、グラファイトやハードカーボン等の炭素系活物質、チタン酸リチウム等の各種酸化物系活物質、金属リチウムやリチウム合金等が挙げられる。負極活物質において、Si、Al、Sn及びこれらの合金以外のその他の負極活物質の量は少ないほうが好ましい。例えば、負極活物質全体を100質量%とした場合、その他の負極活物質の含有量が50質量%未満であってもよいし、30質量%以下であってもよいし、10質量%以下であってもよいし、負極活物質が実質的にSi、Al、Sn及びこれらの合金から選択される1種以上からなっている（不可避不純物は許容するものとする）。負極活物質は1種のみを単独で用いてもよいし2種以上を混合して用いてもよい。

20

30

【0025】

負極合材層32に含まれる負極活物質の形状は粒子状である。負極活物質は一次粒子状であっても一次粒子が凝集した二次粒子状であってもよい。負極活物質が二次粒子状である場合、当該二次粒子の全体を一つの粒子として後述の膨張量を特定する。負極活物質粒子の粒子径は特に限定されず、一般的な大きさを採用すればよい。

【0026】

負極活物質は、Si、Al、Sn及びこれらの合金から選択される1種以上を含んでおり、充放電時の負極活物質1粒子あたりの膨張・収縮量大きい。ここで、固体電池10においては、負極活物質1粒子あたりの粒子外部への膨張量の最大値 $Y\text{ (}\mu\text{m)}$ を考慮して拘束部材50によって初期拘束圧 $X\text{ (MPa)}$ が付与されている。本願において、「負極活物質1粒子あたりの粒子外部への膨張量の最大値 $Y\text{ (}\mu\text{m)}$ 」とは以下のように定義する。

40

【0027】

固体電池において、負極活物質粒子は電池の充電時（負極活物質へのイオン挿入時）にXYZ軸のあらゆる方向に膨張し得る。電池の使用電圧を考慮して電池を特定の電圧まで充電し、電池の充電が完了した状態で当該XYZ軸のあらゆる方向に膨張した粒子と、電池充電前の粒子とを比較し、膨張量が最も大きい方向における当該膨張量を、当該粒子についての「膨張量の最大値」とする。例えば、図2に示す $E1 + E2$ が、当該粒子についての「膨張量の最大値」となる。負極30に含まれる負極活物質粒子のそれぞれについて「膨張量の最大値」を特定し、その中で最も大きな値を「膨張量の最大値 $Y\text{ (}\mu\text{m)}$ 」とす

50

る。

【0028】

「負極活物質1粒子あたりの粒子外部への膨張量」は、例えば、充電状態を変えた負極のSEM画像観察やX線回折測定によって特定することができる。或いは、負極活物質粒子の種類及び形状と、負極活物質へのイオンの挿入・脱離メカニズムと、電池の通常使用において負極活物質へと挿入可能なイオンの量とから、負極活物質粒子の膨張量の最大値を理論的に計算することも可能である。

【0029】

上記の膨張量の最大値 Y (μm)の絶対値は特に限定されるものではない。より顕著な効果が発揮される観点から、 Y は $0.2\mu\text{m}$ 以上であってもよい。また、 Y は $0.6\mu\text{m}$ 以下であってもよい。

【0030】

負極合材層32に任意成分として含まれる固体電解質は固体電池の固体電解質として公知のものをいずれも採用でき、例えば、上述の硫化物固体電解質を採用することが好ましい。また、所望の効果を発揮できる範囲で、硫化物固体電解質に加えて、硫化物固体電解質以外の無機固体電解質が含まれていてもよい。固体電解質の形状は特に限定されるものではない。例えば、粒子状とすることが好ましい。負極合材層32における固体電解質の含有量は特に限定されるものではなく、従来の固体電池の負極合材層に含まれる固体電解質の量と同等とすればよい。

【0031】

負極合材層32に任意成分として含まれる導電助剤は、固体電池において採用される導電助剤として公知のものをいずれも採用できる。例えば、アセチレンブラック(AB)やケッチェンブラック(KB)や気相法炭素繊維(VGCF)やカーボンナノチューブ(CNT)やカーボンナノファイバー(CNF)や黒鉛等の炭素材料；ニッケル、アルミニウム、ステンレス鋼等の金属材料を用いることができる。特に炭素材料が好ましい。導電助剤は1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を混合して用いてもよい。導電助剤の形状は特に限定されるものではない。例えば、粒子状とすることが好ましい。負極合材層32における導電助剤の含有量は特に限定されるものではなく、従来の固体電池の負極合材層に含まれる導電助剤の量と同等とすればよい。

【0032】

負極合材層32に任意成分として含まれるバインダーは、固体電池において採用されるバインダーとして公知のものをいずれも採用できる。例えば、スチレンブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、アクリロニトリルブタジエンゴム(ABR)、ブタジエンゴム(BR)、ブチルゴム(IIR)、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)、ポリイミド(PI)等の中から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。負極合材層32におけるバインダーの含有量は特に限定されるものではなく、従来の固体電池の負極合材層に含まれるバインダーの量と同等とすればよい。

【0033】

以上の構成を備える負極30は、負極活物質と、任意に含有させる固体電解質、バインダー及び導電助剤等とを非水溶媒に入れて混練することによりスラリー状の電極組成物を得た後、この電極組成物を負極集電体の表面に塗布し乾燥する等の過程を経ることにより容易に製造することができる。ただし、このような湿式法に限定されるものではなく、乾式にて負極を製造することも可能である。このようにして負極集電体の表面にシート状の負極合剤層を形成する場合、負極合剤層の厚みは、例えば $0.1\mu\text{m}$ 以上 1mm 以下であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0034】

1.4. 積層体40

正極10と固体電解質層20と負極30との積層体40は、固体電池100の発電部として機能する。例えば、図1に示すように、積層体40は、正極10と負極30との間に固

10

20

30

40

50

体電解質層 20 が配置されて素電池を構成する。尚、図 1 には積層体 40 が一つの素電池を構成する形態について例示したが、積層体 40 によって構成される素電池の数は 1 つに限定されない。正極 10 と負極 30 と固体電解質層 20 とを複数積層することで、複数の素電池を含む積層体としてもよい。積層体 40 は、正極 10 と負極 30 との間に固体電解質層 20 が配置されていればよく、積層体 40 の全体としての形状は特に限定されない。図 1 に示すような積層方向両端面が平面である積層体 40 のほか、シートを捲回した捲回体のような積層方向両端面が曲面である積層体であってもよい。ただし、積層体に対して均一に拘束圧力を付与することが容易となること等から、積層方向両端面が平面である積層体 40 とすることが好ましい。

【0035】

1. 5. 拘束手段 50

拘束手段 50 は、積層体に対して拘束圧力を付与することが可能なものであればよい。以下、拘束手段 50 の一例を示すが、この形態に限定されるものではない。

【0036】

拘束手段としては、例えば、図 1 に示すように、積層体 40 の積層方向両端側から積層体 40 を挟む板状部 50a、50a と当該板状部 50a、50a を連結する棒状部 50b と棒状部 50b に連結されネジ構造等によって板状部 50a、50a の間隔を調整する調整部 50c とを備える拘束手段 50 が挙げられる。尚、図 1 に示す電池 100 においては、拘束手段 50 が、電池ケース（外装体）60 を介して積層体 40 を挟み込む構成を例示したが、拘束手段 50 の設置の形態はこれに限定されない。拘束手段 50 は、何ら部材を介さずに積層体 40 を直接的に挟み込んでもよい。或いは、拘束手段 50 は、電池ケース 60 以外の何らかの部材を介して積層体 40 を挟み込んでもよい。拘束手段 50 による拘束圧力の付与方向については特に限定されないが、例えば、少なくとも積層体 40 の積層方向に拘束圧力を付与することが好ましい。

【0037】

或いは、拘束手段は、電池ケース 60 の内部（積層体 40 と電池ケース 60 の内壁との間）に高圧の流体を充填し、当該高圧の流体からの圧力によって積層体 40 を拘束するものであってもよい。この場合、流体としては、電池材料に対して不要な反応を生じさせないものが好ましい。例えば、窒素等の不活性ガスや乾燥空気等が挙げられる。この場合も、拘束部材によって、例えば、少なくとも積層体 40 の積層方向に拘束圧力を付与することができる。

【0038】

或いは、電池ケース 60 の内部に圧縮した弾性部材を配置し、当該弾性部材の膨張力によって積層体 40 に所定の拘束圧力を付与するものであってもよい。この場合、弾性部材としては、ゴム状のシート等が挙げられる。この場合も、例えば、少なくとも積層体 40 の積層方向に拘束圧力を付与することができる。

【0039】

いずれにしても、拘束手段による積層体への初期拘束圧 X (MPa) が上記の式 (1) の関係を満たすことが重要である。これにより、拘束手段 50 を不要に大型化することなく、電池の抵抗の上昇を顕著に抑えることができる。「初期拘束圧」とは、固体電池の 1 回目の充電を行う前における拘束圧をいう。

【0040】

1. 6. その他の部材

言うまでもないが、固体電池 100 は、正極 10、固体電解質層 20 及び負極 30 の他に、電池ケース 60 や必要な端子等を備えていてもよい。これら部材は公知であり、ここでは詳細な説明を省略する。

【0041】

1. 7. 作用及び効果

従来の固体電池においては、構成材料のほぼすべてが固体材料で構成されていることから、膨張収縮量の大きな負極活物質を用いた場合に、図 3 に示すように、電池の充放電に伴

10

20

30

40

50

って活物質の周囲に割れや剥がれによって空隙が発生し、電池の抵抗が上昇する虞がある。これを回避するためには電池に大きな拘束圧を付与することが有効であるが、そのためには拘束手段を大型化する必要があり、電池の体積エネルギー密度が低下する虞がある。これに対し、本開示の固体電池においては、負極活物質の膨張量を考慮して、電池に付与される拘束圧が決定される。これにより、拘束手段の不要な大型化を回避しつつ、積層体に十分な拘束圧を付与することができ、電池の充放電時における負極活物質の膨張・収縮に伴う電池抵抗の上昇を顕著に抑えることができる。

【0042】

2. 固体電池100の製造方法

本開示の技術は、固体電池100の製造方法としての側面を有する。すなわち、本開示の固体電池100の製造方法は、正極10、固体電解質層20及び負極30を含む積層体40と、前記積層体40を拘束する拘束手段50とを備える固体電池100の製造方法であって、

正極10と、固体電解質層20と、負極活物質としてSi、Al、Sn及びこれらの合金から選択される1種以上を含む負極30とを積層して積層体40とする積層工程、並びに、電池の製造後において拘束手段50から前記積層体40への拘束圧が維持されるように前記拘束手段50によって前記積層体40を拘束する拘束工程、を備え、

前記拘束工程における前記拘束手段50による初期拘束圧をX(MPa)とし、前記負極活物質1粒子あたりの粒子外部への膨張量の最大値をY(μm)とした場合に、上記式(1)の関係を満たすように、前記拘束工程における前記拘束手段50による拘束圧を調整することを特徴とする。

各構成の詳細については既に説明した通りであり、ここでは詳細な説明を省略する。

【実施例】

【0043】

1. 固体電解質の合成

Li₂S(フルウチ化学社製)0.550gと、P₂S₅(アルドリッチ社製)0.887gとLiI(日宝化学社製)0.285gと、LiBr(高純度化学社製)0.227gとを秤量し、メノウ乳鉢で5分間混合し、その後脱水ヘプタン(関東化学工業社製)を4g入れ、遊星型ボールミルを用いて40時間メカニカルミリングすることで固体電解質を得た。

【0044】

2. 負極用ペーストの作製

負極活物質として所定の平均粒子径を有するSi粒子(高純度化学社製)1.0g、導電助剤としてVGCf(昭和電工社製)0.04g、上記の固体電解質0.776g、バインダーとしてPVdF(クレハ社製)0.02g、酪酸ブチル(ナカライテスク社製)2.4gを秤量し、超音波ホモジナイザー(SMT社製UH-50)を用いて混合し、負極合剤ペーストを得た。尚、「平均粒子径」とは、一般的なレーザー回折・光散乱法に基づく粒度分布測定装置によって測定した体積基準の粒度分布において、小さな粒子側からの累積50体積%に相当する粒径(メジアン径)をいう。

【0045】

3. 正極用ペーストの作製

正極活物質としてLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(日亜化学工業社製)を使用した(当該正極活物質の表面にはニオブ酸リチウムの被覆層を設けた)。この正極活物質1.5g、導電助剤としてVGCf(昭和電工社製)0.023g、固体電解質0.239g、PVdF(クレハ社製)0.012g、酪酸ブチル(ナカライテスク社製)0.8gを秤量し、超音波ホモジナイザー(SMT社製UH-50)を用いて混合し、正極合剤ペーストを得た。

【0046】

4. 固体電解質層用ペーストの作製

ポリプロピレン製容器に、ヘプタンと、ブタジエンゴム系バインダーを5質量%含んだヘプタン溶液と、固体電解質とを加え、超音波ホモナイザー（SMT社製UH-50）を用いて30秒間混合し、次に、容器を振とう器で3分間振とうさせて、固体電解質層用ペーストを得た。

【0047】

5. 正極及び負極の作製

アプリケーションを使用してブレード法にてアルミニウム箔上に正極合剤ペーストを塗工した。塗工後、100℃のホットプレート上で30分間乾燥させて、アルミニウム箔の表面に正極合剤層を有する正極を得た。同様に、銅箔上に負極合剤ペーストを塗工・乾燥させて、銅箔の表面に負極合剤層を有する負極を得た。実施例及び比較例のすべてにおいて、正極は共通な目付にて塗工を実施した。正極の充電比容量を160mAh/gとしたとき、負極の容量比が下記表1となるように負極目付を調整した。

【0048】

6. 固体電解質層用ペーストの塗工（正極側）

上記の正極を事前にプレスした。その後、正極合剤層の表面に、ダイコーターにより固体電解質層用ペーストを塗工し、100℃のホットプレート上で、30分間乾燥させた。その後、2ton/cm²でロールプレスし、正極の表面に固体電解質層を備える正極側積層体を得た。

【0049】

7. 固体電解質層用ペーストの塗工（負極側）

上記の負極を事前にプレスした。その後、負極合剤層の表面に、ダイコーターにより固体電解質層用ペーストを塗工し、100℃のホットプレート上で、30分間乾燥させた。その後、2ton/cm²でロールプレスし、負極の表面に固体電解質層を備える負極側積層体を得た。

【0050】

8. 固体電池の作製

正極側積層体と負極側積層体とをそれぞれ打ち抜き加工し、固体電解質層同士を貼り合わせるようにして重ね合わせた。ここで、正極側積層体の固体電解質層と、負極側積層体の固体電解質層との間に、未だプレスの固体電解質層（固体電解質層用ペースト）を転写した状態で重ね合わせた。その後、130℃の温度にて、2ton/cm²でプレスし、正極と固体電解質層と負極とをこの順に有する発電要素を得た。得られた発電要素をラミネート封入し、1MPa、5MPa又は15MPaで拘束する（積層体に初期拘束圧を付与する）ことで、評価用の固体電池とした。

【0051】

9. 電池の評価（抵抗測定）

評価用の固体電池に対して、25℃、充放電レート0.1Cにて電池電圧4.3～3.0Vの範囲で5サイクルの充放電を実施した。電池電圧を3.7Vに調整後、電圧振幅10mVで交流インピーダンス法により電池の抵抗を測定し、周波数1000Hzの抵抗値から0.5MHzの抵抗値を減算した値を反応抵抗として測定した。充放電サイクル前の電池抵抗に対する充放電サイクル後の電池抵抗を抵抗増加率として算出した。

【0052】

10. 評価結果

下記表1に実施例及び比較例に係る固体電池の性状及び抵抗測定結果を示す。また、図4及び5に負極活物質の1粒子あたりの膨張量の最大値（μm）と、充放電サイクル後における電池の抵抗上昇率（%）と、拘束手段による拘束圧力（MPa）との関係をまとめた。尚、下記表1において「膨張量最大値Y（μm）」とは、「負極活物質1粒子あたりの粒子外部への膨張量の最大値Y（μm）」を意味し、SOC100における負極活物質のSEM画像を取得することで得られる値である。

【0053】

10

20

30

40

50

【表 1】

	S i 粒子 平均粒子径 (μm)	拘束圧 X (MPa)	膨張量最大値 Y (μm)	$\frac{Y^2}{\sqrt{X}}$	抵抗増加率 (%)
実施例 1	2.5	1	0.38	0.14	122
実施例 2	2.5	1	0.29	0.08	120
実施例 3	2.5	5	0.55	0.14	121
実施例 4	2.5	5	0.38	0.06	119
実施例 5	2.5	5	0.29	0.04	118
実施例 6	2.5	15	0.67	0.12	121
実施例 7	2.5	15	0.55	0.08	120
実施例 8	2.5	15	0.29	0.02	118
比較例 1	2.5	1	0.67	0.45	167
比較例 2	2.5	1	0.48	0.23	146
比較例 3	2.5	5	0.67	0.20	131
比較例 4	2.5	15	0.88	0.20	128
比較例 5	3.5	5	0.82	0.30	140

【0054】

図 4 に示すように、負極活物質と固体電解質との界面の剥離による抵抗上昇には、負極活物質の膨張による変位と電池拘束による拘束圧とが大きく関係してくる。特に負極活物質粒子一つ一つの膨張量が大きくなるほど、電極内に隙間が生まれ易い（図 3 参照）。表 1 及び図 5 に示すように、活物質 1 粒子あたりの膨張量の最大値 Y (μm) と電池の初期拘束圧 X (MPa) との関係を精査した結果、下記式 (1) の関係を満たすように電池を設計することで、充放電サイクル後の抵抗上昇を顕著に抑えることができることがわかった。すなわち、下記式 (1) の関係を満たすように電池を設計することで、拘束手段の不要な大型化を回避しつつ、積層体に十分な拘束圧を付与することができ、電池の充放電時における負極活物質の膨張・収縮に伴う電池抵抗の上昇を顕著に抑えることができる。

【0055】

【数 3】

$$\frac{Y^2}{\sqrt{X}} \leq 0.14 \quad \cdots (1)$$

(式 (1) において、X は拘束手段による初期拘束圧 (MPa) であり、Y は負極活物質 1 粒子あたりの粒子外部への膨張量の最大値である。尚、本願の上記式 (1) においては、有効数字の観点から、0.14 超且つ 0.145 未満の数値は「0.14」とみなすものとする。)

【0056】

尚、上記実施例においては、負極活物質として S i 粒子を用いた場合について示したが、本開示の技術は、充放電時の膨張収縮の大きいいずれの負極活物質を用いた場合にも同様の効果が発揮されるものといえる。すなわち、本開示の技術は、負極活物質として S i のほか、A l、S n 或いはこれらの合金 (S i 合金、A l 合金、S n 合金) を用いた場合にも適用可能である。

【産業上の利用可能性】

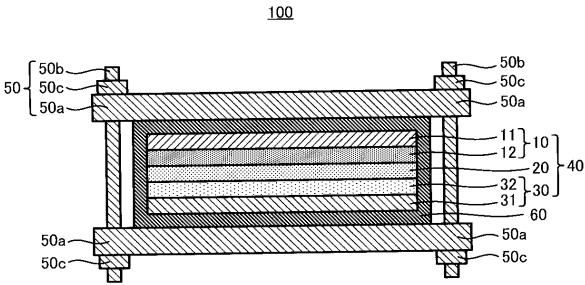
【0057】

本開示の固体電池は、携帯機器用等の小型電源から車搭載用等の大型電源まで、広く好適に利用できる。

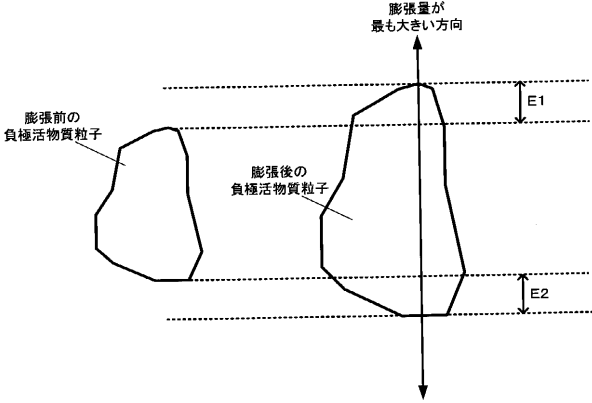
【符号の説明】

【 0 0 5 8 】
1 0 正 極
2 0 固 体 電 解 質 層
3 0 負 極
4 0 積 層 体
5 0 拘 束 手 段
6 0 電 池 ケ ー ス
1 0 0 固 体 電 池

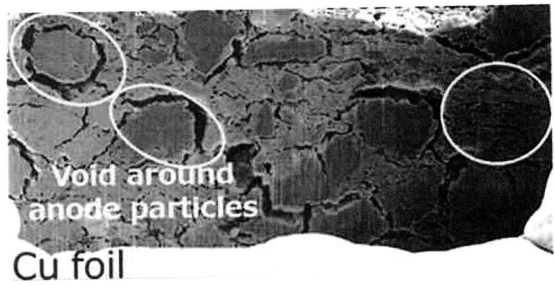
【 図 面 】
【 図 1 】



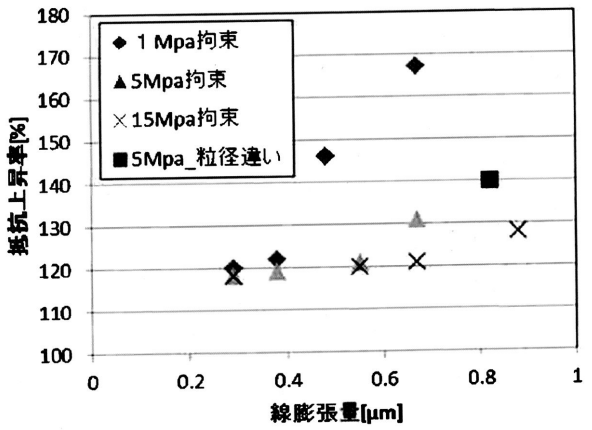
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



10

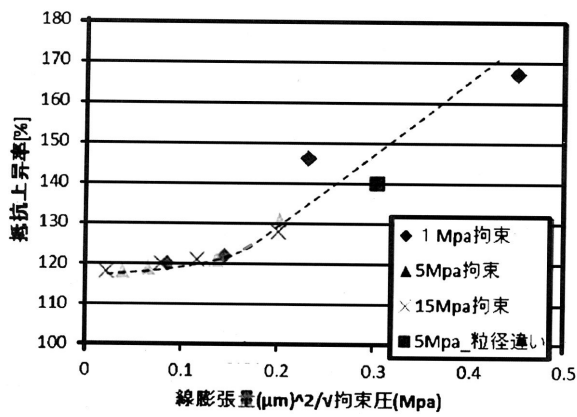
20

30

40

50

【図 5】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 2018-120841 (JP, A)
 特開 2018-106984 (JP, A)
 特開 2014-035987 (JP, A)
 特開 2017-059325 (JP, A)
 特開 2017-112029 (JP, A)
 特開 2017-130283 (JP, A)
 特開 2015-156297 (JP, A)
 国際公開第 2016/067577 (WO, A1)
 特表 2016-514898 (JP, A)
 特開 2016-100329 (JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
 H01M 10/05-10/0587
 H01M 4/00-4/62
 H01M 50/20-50/298