

(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2018-181707

(P2018-181707A)

(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) |
| <b>HO 1 M 4/134 (2010.01)</b>        | HO 1 M 4/134 | 5 H O 2 9   |
| <b>HO 1 M 4/38 (2006.01)</b>         | HO 1 M 4/38  | 5 H O 5 0   |
| <b>HO 1 M 4/48 (2010.01)</b>         | HO 1 M 4/48  |             |
| <b>HO 1 M 4/13 (2010.01)</b>         | HO 1 M 4/13  |             |
| <b>HO 1 M 4/62 (2006.01)</b>         | HO 1 M 4/62  | Z           |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 19 頁) 最終頁に続く |              |             |

(21) 出願番号 特願2017-82270 (P2017-82270)  
 (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

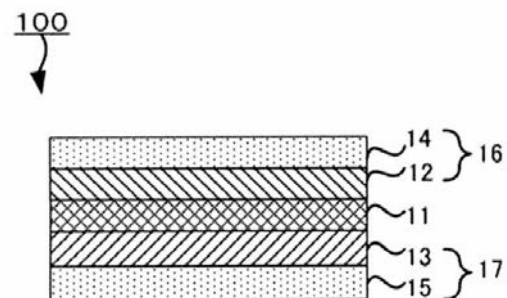
(54) 【発明の名称】 負極合材、当該負極合材を含む負極、及び、当該負極を備える全固体リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【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100用の負極合材13であって、負極合材13は、負極活物質と、固体電解質と、導電材と、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選ばれる少なくとも一種の活物質を含み、負極合材13の体積を100体積%としたときの前記導電材の体積割合(%)を、前記固体電解質のBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )により除して得られる値が0.09~1.61である、負極合材13。

【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、負極活物質と、固体電解質と、導電材と、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(%)を、前記固体電解質の BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) により除して得られる値が 0.09 以上 1.61 以下であることを特徴とする、負極合材。

## 【請求項 2】

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(%)を、下記式(1)により算出される値 A により除して得られる値が、0.04 以上 0.64 以下である、請求項 1 に記載の負極合材。

式(1)； 値 A = 固体電解質の BET 比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) × 固体電解質のメディアン径；D50 ( $\mu\text{m}$ ) × 固体電解質の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

## 【請求項 3】

前記負極活物質が Si 単体を含む、請求項 1 又は 2 に記載の負極合材。

## 【請求項 4】

前記固体電解質が硫化物系固体電解質である、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の負極合材。

## 【請求項 5】

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 乃至 4 のいずれか一項に記載の負極合材。

## 【請求項 6】

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 5 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。

## 【請求項 7】

前記請求項 6 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。

特許文献 1 には、負極活物質粉末として平均粒径が  $10\mu\text{m}$  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。

また、特許文献 2 には、鱗片形状の硫化物系固体電解質を用いた全固体電池が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2013-069416 号公報

【特許文献 2】特開 2012-129150 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

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いという問題がある。

上記実情を鑑み、本開示では、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。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

10

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、

前記負極合材は、負極活物質と、固体電解質と、導電材と、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(%)を、前記固体電解質のBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )により除して得られる値が0.09以上1.61以下であることを特徴とする。

## 【0006】

本開示の負極合材において、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(%)を、下記式(1)により算出される値Aにより除して得られる値が、

20

0.04以上0.64以下であってもよい。

式(1)； 値A＝固体電解質のBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )×固体電解質のメディア径；D50( $\mu\text{m}$ )×固体電解質の密度( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

本開示の負極合材において、前記負極活物質がSi単体を含んでいてもよい。

本開示の負極合材において、前記固体電解質が硫化物系固体電解質であってもよい。

本開示の負極合材において、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。

## 【0007】

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、前記負極合材を含むことを特徴とする。

30

## 【0008】

本開示の全固体リチウムイオン二次電池は、前記負極を備えることを特徴とする。

## 【発明の効果】

## 【0009】

本開示によれば、導電材の体積割合(%)を、固体電解質のBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )により除して得られる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。

## 【図面の簡単な説明】

40

## 【0010】

【図1】本開示の全固体リチウムイオン二次電池の一例を示す断面模式図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

## 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、

前記負極合材は、負極活物質と、固体電解質と、導電材と、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(%)を、前記

50

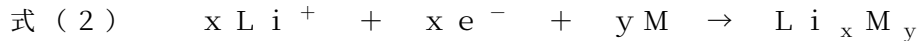
固体電解質のBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) により除して得られる値が0.09以上1.61以下であることを特徴とする。

#### 【0012】

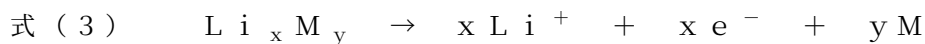
Liと合金を形成可能な金属自体はイオン伝導性及び電子伝導性が低いことから、通常、当該金属を負極活物質として用いる場合には、負極中に負極活物質と共に導電材と固体電解質を含有させる。

#### 【0013】

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（2）に示すような、いわゆる電気化学的合金化反応が起こる。



また、リチウムイオン電池の放電に伴い、負極では、下記式（3）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（2）及び式（3）に示すLiの挿入・離脱反応に伴う体積変化が大きい。

#### 【0014】

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、負極活物質、導電材、及び、固体電解質を含有する負極を備える全固体リチウムイオン二次電池では、固体電解質の平均粒径を小さくしすぎると、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。

#### 【0015】

固体電解質の平均粒径を小さくする（すなわち比表面積を大きくする）とイオン伝導の観点では優れているが、固体電解質の表面に導電材が吸着しやすくなる。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、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（％）を、固体電解質のBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) により除して得られる値が特定の範囲内であることで、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。

以下、本開示の負極合材について詳述する。

#### 【0016】

本開示の負極合材は、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（％）を、固体電解質のBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) により除して得られる値が0.09以上1.61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、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ことができる。

#### 【0017】

本開示における導電材の体積割合（％）を、固体電解質のBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) により除して得られる値は、負極合材中の導電材の体積割合と、固体電解質のBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) とのバランスを示す指標である。上記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。

上記導電材の体積割合（％）を固体電解質のBET比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) により除して得られる値が1.61を超えると、固体電解質の表面に導電材が吸着して負極中で導電材が偏在するため、局所的に電子伝導パスが狭くなり、結果として容量維持率が低下する。

上記導電材の体積割合（％）を固体電解質のBET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）により除して得られる値が0.09未満では、負極活物質との接触点が少なくなるため、イオン伝導パスを維持することができない。

ここで、BET比表面積とは、物質表面へのガスの単分子吸着量を用いてBET法により算出される比表面積をいう。

#### 【0018】

導電材の体積割合及び固体電解質のBET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）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BET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）が大きい場合であっても、負極合材が十分な量の導電材を含んでいれば、上記値は0.09以上1.61以下の範囲内に収まる可能性があり、その結果、通電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BET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）が小さければ、上記値は0.09以上1.61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。

上記値を参照すると、使用する固体電解質のBET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）に合わせて導電材の体積割合を決めることができ、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。

#### 【0019】

また、本開示の負極合材は、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（％）を、下記式（1）により算出される値Aにより除して得られる値が、0.04以上0.64以下であってもよい。

式（1）； 値A＝固体電解質のBET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）×固体電解質のメディアン径；D50（ $\mu\text{m}$ ）×固体電解質の密度（ $\text{g}/\text{cm}^3$ ）

上記導電材の体積割合（％）を値Aにより除して得られる値が0.04以上0.64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、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ことができる。

上記導電材の体積割合（％）を値Aにより除して得られる値が0.64を超えると、固体電解質の表面に導電材が吸着して負極中で導電材が偏在するため、局所的に電子伝導パスが狭くなり、結果として容量維持率が低下する。上記導電材の体積割合（％）を値Aにより除して得られる値が0.04未満では、負極活物質との接触点が少なくなるため、イオン伝導パスを維持することができない。

値Aは、粒子の形状を表すパラメータであり、粒子の形状が真球である場合には、値Aは6.0となる。値Aが6.0に近いほうが、容量維持率が向上する傾向があることから、粒子の形状が真球に近いほうが、導電材が固体電解質粒子表面に存在しにくくなると考えられる。ここで、本開示において形状とは、粒子表面の細かな凸凹や内部に存在する開気孔なども含む形状を意味するものである。

負極合材中の導電材の体積割合（％）をBET比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）により除して得られる値が0.09以上1.61以下の範囲にある場合には、導電材の体積割合（％）を値Aにより除して得られる値を0.04以上0.64以下の範囲とすると、容量維持率が向上する。

#### 【0020】

負極合材は、少なくとも、負極活物質と、固体電解質と、導電材と、を含有する。

負極合材は、負極活物質、固体電解質、導電材等を混合した混合粉体を圧粉して得た圧粉体であってもよい。

また、負極合材は、負極活物質、固体電解質、導電材等を分散媒により分散させてペースト状にしたものを乾燥させて固形状にしたものであってもよい。

## 【0021】

(負極活物質)

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む。

Liと合金を形成可能な金属とは、前記式(2)及び式(3)に示す、いわゆる電気化学的合金化反応に伴いLi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。Liと合金を形成可能な金属の例として、Mg、Ca、Al、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、及びBi等が挙げられ、中でも、Si、Ge、Snであってもよく、Si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する「金属」と「半金属」とを含む概念として使用する。

10

## 【0022】

Li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(4)の電気化学反応によりMが生じる酸化物をいう。



式(4)によりLi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(2)又は(3)の電気化学反応によりLiの挿入・離脱が可能となるため、一般的に、Li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。Liの挿入・離脱反応に伴う体積変化が大きいという性質はLiと合金を形成可能な金属と同様である。

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

20

## 【0023】

前記負極活物質は、Si単体を含んでいてもよい。

なお、Si単体は、全固体電池を組み立てた後に行われる初期充電によって、Li等の金属と反応してアモルファス合金を形成する。そして、合金となった部分は、放電によってリチウムイオン等の金属イオンが放出された後にもアモルファス化されたままとなる。

したがって、本開示においては、後述する全固体リチウムイオン二次電池は、初期充電後、当該全固体リチウムイオン二次電池に含まれる負極が負極活物質としてSi単体を含む場合は、当該Si単体は、負極中にアモルファス合金化された状態で存在する。

負極活物質の形状は特に限定されず、粒子状、膜状等が挙げられる。

負極活物質が粒子状である場合の負極活物質粒子の一次粒子径(体積分布のメディアン径D50)は、10µm以下、7µm以下、5µm以下、又は3µm以下であってもよい。ここで、負極活物質粒子の一次粒子径は、レーザー回折・散乱式粒子径分布測定装置LA-920(堀場製作所製)を用いて測定した。また、メディアン径とは、粒子の粒径を小さい順に並べた場合に、粒子の累積体積が全体積の半分(50%)となる径である。

30

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、負極合材の質量を100質量%としたとき、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。

## 【0024】

(固体電解質)

固体電解質の原料は、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、特に制限はないが、Liイオンの伝導度が高い酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質、結晶質酸化物・窒化物等が用いられる。

40

酸化物系固体電解質としては、例えばLi<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>等が挙げられる。

硫化物系固体電解質としては、例えば、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>、LiI-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>、LiI-Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、LiI-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>等が挙げられる。

また、結晶質酸化物・窒化物等としては、LiI、Li<sub>3</sub>N、Li<sub>5</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub>、Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>、Li<sub>6</sub>BaLa<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub>、Li<sub>3</sub>PO<sub>(4-3/w)</sub>N<sub>w</sub>(w<1)、Li<sub>3.6</sub>Si<sub>0.6</sub>P<sub>0.4</sub>O<sub>4</sub>等が挙げられる。

50

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、負極合材の質量を100質量%としたとき、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2.0～2.5 g/cm<sup>3</sup>であってもよい。

#### 【0025】

(導電材)

導電材は、全固体リチウムイオン二次電池の負極に使用できるものであれば、特に制限はない。

導電材の原料は、例えば、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VGCf（気相法炭素繊維）であってもよい。

負極合材中の導電材の割合は、負極合材の質量を100質量%としたとき、例えば1.0質量%以上であり、1.0質量%～12.0質量%の範囲内であってもよく、2.0質量%～10.0質量%の範囲内であってもよい。

負極合材中に含まれる導電材は、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。また、上記負極合材における導電材の体積割合は、1.3体積%以上、20体積%以下であってもよく、2.5体積%以上、9.2体積%以下であってもよい。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。具体的には、負極合材中の各材料の体積は、各材料の質量と真密度から算出することができる。また、負極合材の体積は、負極合材中に含まれる各材料の体積を足し合わせて算出することができる。そして、負極合材中に含まれる導電材の体積割合は、導電材の体積を負極合材の体積で割ることにより算出することができる。負極合材中のその他の材料の体積割合も導電材の体積割合の算出方法と同様である。

#### 【0026】

(その他)

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。

結着剤としては、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）、ブチレンゴム（BR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ポリビニルブチラル（PVB）、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（PVdF）であってもよい。

負極合材の体積を100体積%としたとき、結着剤の体積割合が0.3体積%以上、9.0体積%以下であってもよく、1.0体積%以上、4.0体積%以下であってもよい。

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

#### 【0027】

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。

負極合材用原料は、負極活物質、導電材、固体電解質、及び、必要に応じ含有される結着剤以外の成分を含んでいてもよく、さらに、負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。負極合材用原料中に含まれるが、負極合材を形成する途中で除去される成分としては、溶剤や除去可能な結着剤が挙げられる。除去可能な結着剤としては、負極合材を形成するときには結着剤として機能するが、負極合材を得る工程で焼成することにより分解又は揮散等し除去され、結着剤を含まない負極合材とすることができる、結着剤を用いることができる。

10

20

30

40

50

負極合材用原料の調製方法は特に制限されない。例えば、負極活物質、導電材、固体電解質、及び分散媒の混合物を、超音波分散装置や振とう器具を用いて攪拌することにより、負極合材用原料が得られる。

負極合材用原料の粉末を圧縮成形する場合には、通常、400～1000MPa程度のプレス圧を負荷する。

また、ロールプレスを用いて圧縮成形してもよく、その場合には線圧を10～100kN/cmに設定してもよい。

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。

形成した負極合材を乾燥する方法は、特に限定されない。例えば、ホットプレート等の十分に加熱した熱源によって乾燥する方法が挙げられる。

#### 【0028】

### 2. 負極

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、前記負極合材を含むことを特徴とする。

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。

本開示の負極は、後述する全固体リチウムイオン二次電池に組み込まれた際に初回充電される前の状態のものを含む概念である。

#### 【0029】

負極は、少なくとも負極合材を含み、必要に応じ、さらに負極集電体を備える。

負極に含まれる負極合材は、上記「1. 負極合材」に用いられるものと同様であるため、ここでの説明は省略する。

負極集電体は、負極合材の集電を行う機能を有するものである。

負極集電体の材料としては、後述する正極集電体と同様のものを採用することができる。

負極集電体の形状としては、後述する正極集電体の形状と同様のものを採用することができる。

負極は、さらに、負極集電体に接続された負極リードを備えていてもよい。

負極に含まれる負極合材が層状である場合の当該負極合材の厚さは、特に限定されないが、例えば、10～100μm、中でも10～50μmであってもよい。

負極に含まれる負極合材の形成方法としては、負極活物質、固体電解質、導電材等を分散媒により分散させて、ペースト状の負極合材を作製し、負極集電体上に塗布、乾燥する方法等が挙げられる。

分散媒としては、特に限定されず、例えば、ヘプタン、酪酸ブチル、メタノール、エタノール、プロパノール、プロピレングリコール等のアルコール類や、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等、或いは、これらの混合物や水との混合物を用いてもよい。

分散方法としては、特に限定されないが、例えば、ホモジナイザー、ビーズミル、シェアミキサー、ロールミル等が挙げられる。

ペースト状の負極合材の塗布方法、乾燥方法等は適宜選択することができる。例えば、塗布方法としては、スプレー法、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、グラビア印刷法、ダイコート法などが挙げられる。また、乾燥方法としては、例えば、減圧乾燥、加熱乾燥、減圧加熱乾燥などが挙げられる。減圧乾燥、加熱乾燥における具体的な条件に制限はなく、適宜設定すればよい。

#### 【0030】

### 3. 全固体リチウムイオン二次電池

本開示の全固体リチウムイオン二次電池は、前記負極を備えることを特徴とする。

本開示の全固体リチウムイオン二次電池は、初回充電される前の状態のものを含む概念

10

20

30

40

50



である。

### 【0031】

図1は、本開示の全固体リチウムイオン二次電池（単セル）の一例を示す断面模式図である。

全固体リチウムイオン二次電池100は、正極合材12及び正極集電体14を含む正極16と、負極合材13及び負極集電体15を含む負極17と、正極16と負極17の間に配置される固体電解質層11を備える。

図1に示すような単セルを複数集積して電氣的に接続することによりセル集合体としたものを、本開示の全固体リチウムイオン二次電池として用いてもよい。

### 【0032】

（正極）

正極は、少なくとも正極合材を有し、必要に応じ、さらに正極集電体を備える。

正極合材は少なくとも正極活物質を含有し、必要に応じ、導電材、結着剤、及び、固体電解質を含有する。

正極活物質としては、従来公知の材料を用いることができ、例えば、コバルト酸リチウム（ $\text{LiCoO}_2$ ）、ニッケル酸リチウム（ $\text{LiNiO}_2$ ）、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ （ $0 \leq x < 0.3$ ）、マンガン酸リチウム（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{M}_y\text{O}_4$ （Mは、Al、Mg、Co、Fe、Ni、Znからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素、 $0 \leq x < 0.5$ 、 $0 \leq y < 2$ ）で表わ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、リン酸金属リチウム（ $\text{LiMP O}_4$ 、M=Fe、Mn、Co、Ni）等が挙げられる。

正極活物質の形状は特に限定されず、粒子状、膜状等が挙げられる。

正極活物質は、当該正極活物質の表面を固体電解質で被覆した被覆層を有していてもよい。

正極活物質の表面を固体電解質で被覆する方法は特に限定されず、例えば、転動流動式コーティング装置（株式会社パウレック製）を用いて、大気環境において正極活物質に $\text{LiNbO}_3$ 等の固体電解質をコーティングし、大気環境において焼成を行う方法等が挙げられる。また、例えば、スパッタリング法、ゾルゲル法、静電噴霧法、ボールミリング法等が挙げられる。

被覆層を形成する固体電解質としては、リチウムイオン伝導性を有し、且つ、活物質や固体電解質と接触しても流動せず、被覆層の形態を維持し得る物質であってもよく、例えば、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等が挙げられる。

その他、正極合材に用いられる固体電解質は、後述する固体電解質層に用いるものと同様のものを用いることができる。

導電材、及び、結着剤としては、上記「1. 負極合材」に用いられるものと同様のものを用いることができる。

正極合材が層状の場合の厚さは、特に限定されないが、例えば、 $10 \sim 250 \mu\text{m}$ 、中でも $20 \sim 200 \mu\text{m}$ であってもよい。

正極合材における正極活物質の含有量は、特に限定されないが、例えば、 $50$ 体積％～ $90$ 体積％であってもよい。

正極集電体は、正極合材の集電を行う機能を有するものである。正極集電体の材料としては、例えば、SUS、Ni、Cr、Au、Pt、Al、Fe、Ti、Zn、Cu等の金属材料等が挙げられる。また、正極集電体の形状としては、例えば、箔状、板状、メッシュ状等を挙げることができる。

正極は、さらに、正極集電体に接続された正極リードを備えていてもよい。

### 【0033】

（固体電解質層）

固体電解質層は、少なくとも固体電解質を含有し、必要に応じて結着剤等を含有していてもよい。

固体電解質は、硫化物系固体電解質であってもよい。硫化物系固体電解質としては、例

10

20

30

40

50

例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiBr}-\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 等が挙げられる。具体的には、 $15\text{LiBr} \cdot 10\text{LiI} \cdot 75(0.75\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ 、 $70(0.06\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.69\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5) \cdot 30\text{LiI}$ 等が挙げられる。

固体電解質の形状は特に限定されず、粒子状、膜状等が挙げられる。

固体電解質層に用いられる結着剤は、上記「1. 負極合材」に用いられるものと同様のものを用いることができる。

固体電解質層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。

#### 【0034】

全固体リチウムイオン二次電池は、必要に応じ、正極、負極、固体電解質層を収容する外装体を備える。

外装体の形状としては、特に限定されないが、ラミネート型等を挙げることができる。

外装体の材質は、電解質に安定なものであれば特に限定されないが、ポリプロピレン、ポリエチレン、及び、アクリル樹脂等の樹脂が挙げられる。

#### 【0035】

全固体リチウムイオン二次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、及び角型等を挙げることができる。

#### 【0036】

### 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。

#### 【0037】

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。

#### 【0038】

### 4-1. 正極合材

本開示の製造方法において、正極合材は、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原料を含む。

正極活物質、結着剤、導電材、固体電解質としては、上記正極で例示したものと同様のものを用いることができる。

#### 【0039】

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。

#### 【0040】

### 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。

固体電解質原料としては、上記固体電解質層で例示した固体電解質と同様のものを用いることができる。

#### 【0041】

10

20

30

40

50

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、上記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。

#### 【0042】

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材料の粉末を圧縮成形する方法が挙げられる。固体電解質材料の粉末を圧縮成形する場合には、通常、負極合材用原料の粉末を圧縮成形する場合と同様に、400～1000MPa程度のプレス圧を負荷する。

また、ロールプレスを用いて圧縮成形してもよく、その場合には線圧を10～100kN/cmに設定してもよい。

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材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。

#### 【0043】

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、 $\text{LiNbO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 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。

#### 【0044】

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層の原料粉末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。

#### 【0045】

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。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材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形成してもよい。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。

#### 【0046】

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。

#### 【0047】

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。

#### 【0048】

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。

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(5)より、Xサイクル後の放電容量維持率を算出する。

$$\text{式(5)} \quad r = C_X / C_{2nd} \times 100$$

ここで、上記式(5)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】

#### 【0049】

##### (実施例1)

##### <負極合材及び負極の製造>

##### [負極合材用固体電解質の準備工程]

負極合材用の固体電解質粒子を、以下のように準備した。

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( $15 \text{ LiBr} - 10 \text{ LiI} - 75 (75 \text{ Li}_2\text{S} - 25 \text{ P}_2\text{S}_5)$ ):  $30 \text{ g}$
- ・脱水ヘプタン:  $200 \text{ g}$
- ・ジ-n-ブチルエーテル:  $80 \text{ g}$
- ・ $\text{ZrO}_2$  ボール( $\phi 0.3 \text{ mm}$ ):  $450 \text{ g}$

上記材料を入れたスラリータンクについて、周速  $16 \text{ m/s}$  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  $210^\circ\text{C}$  で3時間熱処理を行い、負極合材用固体電解質粒子を得た。

負極合材用固体電解質粒子のBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )は、 $28.4 (\text{m}^2/\text{g})$ であった。

負極合材用固体電解質粒子のBET比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )は、比表面積測定装置(商品名:NOVA 2000、カンタクローム・インスツルメンツ・ジャパン合同会社製)を用いて測定した。

負極合材用固体電解質粒子のメディアン径; $D_{50} (\mu\text{m})$ は、 $1.0 \mu\text{m}$ であった。

負極合材用固体電解質粒子のメディアン径; $D_{50} (\mu\text{m})$ は、動的光散乱(DLS)式粒子径分布測定装置(商品名:ナノトラックウェーブ、マイクロトラック・ウェーブ株

10

20

30

40

50

式会社製)を用いて測定した。

負極合材用固体電解質粒子の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) は、比重測定装置 (島津製作所製 AUW120D、SMK-401) を用いて測定した。

#### 【0050】

##### [負極合材の製造]

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： $5\ \mu\text{m}$ 、真密度： $2.33\ \text{g}/\text{cm}^3$ )
- ・硫化物系固体電解質：上記負極合材用固体電解質粒子 (真密度： $2.21\ \text{g}/\text{cm}^3$ )
- ・導電材：VGC F (真密度： $2.00\ \text{g}/\text{cm}^3$ )
- ・結着剤：PVdF系バインダー (真密度： $1.82\ \text{g}/\text{cm}^3$ ) の5質量%酪酸ブチル溶液

上記負極用原料の混合物中、導電材については、負極合材の体積を100%としたとき、2.5体積%となるように、上記混合物中の導電材の含有量を調整した。

なお、負極合材中の各原料の体積は、各原料の質量と真密度から算出した。また、負極合材の体積は、負極合材中に含まれる各原料の体積を足し合わせて算出した。そして、導電材の体積を負極合材の体積で割ることにより、負極合材中に含まれる導電材の体積割合を求めた。

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。

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、 $100^\circ\text{C}$  のホットプレート上で30分間乾燥させ、負極集電体上に負極合材を形成させ、負極を得た。

#### 【0051】

##### <全固体リチウムイオン二次電池の製造>

上記実施例1で製造した負極合材を用いて、下記の通り全固体リチウムイオン二次電池を製造した (以下、製造した電池を「実施例1の電池」又は、単に「実施例1」と称する場合がある。)。後述する実施例2~15、比較例1についても同様である。

#### 【0052】

##### [正極の製造]

ポリプロピレン製容器に下記正極用原料を加えた。

- ・正極活物質： $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  粒子 (平均粒径： $6\ \mu\text{m}$ )  $2.00\ \text{g}$
- ・固体電解質： $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiI}$  を含む  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系ガラスセラミックス粒子 (平均粒径： $0.8\ \mu\text{m}$ )  $0.32\ \text{g}$
- ・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  $0.30\ \text{g}$

導電材は、正極合材の体積を100体積%としたときに2.5体積%となる量とした。

ポリプロピレン製容器中の混合物を、超音波分散装置 (エスエムテール製、製品名UH-50) により30秒間攪拌した。次に、ポリプロピレン製容器を振とう器 (柴田科学株式会社製、製品名TTM-1) 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、 $100^\circ\text{C}$  のホットプレート上で30分間乾燥させることにより、正極集電体上に正極合材を形成させ、正極を得た。

#### 【0053】

##### [固体電解質層の製造]

ポリプロピレン製容器に下記固体電解質層用原料を加えた。

- ・固体電解質： $\text{LiBr}$  及び  $\text{LiI}$  を含む  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  系ガラス粒子 (平均粒径

：2.5  $\mu\text{m}$ ）0.60 g

・結着剤：BR系バインダーの5質量%ヘプタン溶液0.05 g

ポリプロピレン製容器中の混合物を、超音波分散装置により30秒間攪拌した。次に、ポリプロピレン製容器を振とう器で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A1箔に塗工し、100℃のホットプレート上で30分間乾燥させ、固体電解質層を得た。当該固体電解質層を3式作製した。

#### 【0054】

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1（固体電解質材料部／正極合材／正極集電体）を得た。

10

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1（固体電解質材料部／負極合材／負極集電体）を得た。

#### 【0055】

正極側積層体1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張り合わせた状態で、下記条件下で緻密化プレスを行った。

その後固体電解質層側のA1箔を剥離し、正極側積層体2（固体電解質材料部／正極合材／正極集電体）を得た。

その際のプレス条件は下記のとおりである。

・圧力：5 kN/cm

20

・ロール間ギャップ：100  $\mu\text{m}$

・送り速度：0.5 m/min

#### 【0056】

また、負極側積層体1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張り合わせた状態で、下記条件下で緻密化プレスを行った。

その後固体電解質層側のA1箔を剥離し負極側積層体2（固体電解質材料部／負極合材／負極集電体）を得た。

その際のプレス条件は下記のとおりである。

・圧力：5 kN/cm

30

・ロール間ギャップ：100  $\mu\text{m}$

・送り速度：0.5 m/min

#### 【0057】

緻密化プレス後の正極側積層体2を、打抜き治具（直径：11.28 mm）にて打ち抜いた。また、緻密化プレス後の負極側積層体2を、打抜き治具（直径：11.74 mm）にて打ち抜いた。

#### 【0058】

成形後の負極側積層体2の固体電解質材料部側に、さらにA1箔上の固体電解質層を転写し、当該固体電解質層のA1箔を剥離し、負極側積層体3（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2と負極側積層体3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2が、負極側積層体3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、実施例1の全固体リチウムイオン二次電池を得た。

40

・圧力：200 MPa

・温度：130℃

・プレス時間：1分間

#### 【0059】

（実施例2～3、5～7、9～13、15）

D50及びBET比表面積が表1に記載の値になるように調整した負極合材用固体電解質粒子を用い、負極合材中に含まれる導電材の量が表1に記載の量になるように調整した

50

こと以外は、実施例 1 と同様に、実施例 2 ～ 3、5 ～ 7、9 ～ 13、15 の負極合材を得た。

その後、実施例 1 と同様に実施例 2 ～ 3、5 ～ 7、9 ～ 13、15 の負極及び全固体リチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0060】

(実施例 4)

実施例 1 の「負極合材用固体電解質の準備工程」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：LMZ4）のスラリータンクに投入した。

- ・硫化物系固体電解質（ $15\text{LiBr}-10\text{LiI}-75(75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5)$ ）：800 g
- ・脱水ヘプタン：5 kg
- ・ジ-n-ブチルエーテル：1.5 kg
- ・ $\text{ZrO}_2$  ボール（ $\phi 0.3\text{mm}$ ）：13 kg

上記材料を入れたスラリータンクについて、周速  $12\text{m/s}$  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  $210^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理を行い、負極合材用の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合材用固体電解質粒子の BET 比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）は、 $13.4$ （ $\text{m}^2/\text{g}$ ）であった。

実施例 1 と同様の方法により測定した負極合材用固体電解質粒子のメディアン径； $D_{50}$ （ $\mu\text{m}$ ）は、 $1.6\mu\text{m}$  であった。

#### 【0061】

(実施例 8)

実施例 1 の「負極合材用固体電解質の準備工程」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 8）を製造した。

下記材料等を  $\text{ZrO}_2$  ポッド（45 mL）に投入した。

- ・硫化物系固体電解質（ $15\text{LiBr}-10\text{LiI}-75(75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5)$ ）：2 g
- ・脱水ヘプタン：5 g
- ・ジ-n-ブチルエーテル：3 g
- ・ $\text{ZrO}_2$  ボール（ $\phi 0.3\text{mm}$ ）：40 g

上記材料を入れた  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{ZrO}_2$  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  $200\text{rpm}$  にて 20 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  $210^\circ\text{C}$  で 3 時間熱処理を行い、負極合材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合材用固体電解質粒子の BET 比表面積（ $\text{m}^2/\text{g}$ ）は、 $6.6$ （ $\text{m}^2/\text{g}$ ）であった。

実施例 1 と同様の方法により測定した負極合材用固体電解質粒子のメディアン径； $D_{50}$ （ $\mu\text{m}$ ）は、 $1.0\mu\text{m}$  であった。

#### 【0062】

(実施例 14)

実施例 1 の「負極合材用固体電解質の準備工程」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 14）を製造した。

下記材料等を  $\text{ZrO}_2$  ポッド（45 mL）に投入した。

- ・硫化物系固体電解質（ $15\text{LiBr}-10\text{LiI}-75(75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5)$ ）：2 g
- ・脱水ヘプタン：5 g

- ・ジ- n -ブチルエーテル：3 g
- ・ZrO<sub>2</sub> ボール（φ1 mm）：40 g

上記材料を入れたZrO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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200 rpm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碎した。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、負極合材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合材用固体電解質粒子のBET比表面積（m<sup>2</sup>/g）は、1.8（m<sup>2</sup>/g）であった。

実施例1と同様の方法により測定した負極合材用固体電解質粒子のメディアン径；D50（μm）は、3.3 μmであった。

10

#### 【0063】

（比較例1）

実施例1の「負極合材の製造」において、導電材の量が、負極合材の体積を100%としたとき、1.2体積%となるようにしたこと以外は、実施例1と同様に、負極合材を得た。

その後、実施例1と同様に比較例1の負極及び全固体リチウムイオン二次電池を作製した。

#### 【0064】

<評価>

20

（1）数値の算出

実施例1乃至15及び比較例1について、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（%）を、固体電解質のBET比表面積（m<sup>2</sup>/g）により除して得られる値を算出した。

また、実施例1乃至15及び比較例1について、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（%）を値Aにより除して得られる値を算出した。

#### 【0065】

（2）サイクル特性の評価

実施例1乃至15及び比較例1の全固体リチウムイオン二次電池に対して、3時間率（1/3 C）で所定の電圧まで定電流一定電圧で充電し、通電した（終止電流1/100 C）。

30

その後、定電流一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（i）より5サイクル後の放電容量維持率を算出した。

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

（上記式（i）中、rは5サイクル後の放電容量維持率（%）を、C<sub>6</sub>は6サイクル目の放電容量（mAh）を、C<sub>2nd</sub>は2サイクル目の放電容量（mAh）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1～15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。

40

#### 【0066】

<結果>

下記表1は、実施例1～15及び比較例1の5サイクル後の比容量維持率を、負極合材用固体電解質の物性、及び導電材の体積割合と併せて比較した表である。

#### 【0067】



【表 1】

|       | BET比表面積<br>(m <sup>2</sup> /g) | 粒径D50<br>μm | 値A   | 導電材量<br>(体積%) | 導電材量/BET比表面積 | 導電材量/値A | 5サイクル後比容量維持率<br>(%) |
|-------|--------------------------------|-------------|------|---------------|--------------|---------|---------------------|
| 実施例1  | 28.4                           | 1.0         | 61.8 | 2.5           | 0.09         | 0.04    | 127                 |
| 実施例2  | 19.7                           | 1.3         | 56.7 | 2.5           | 0.13         | 0.04    | 131                 |
| 実施例3  | 28.4                           | 1.0         | 61.8 | 4.8           | 0.17         | 0.08    | 130                 |
| 実施例4  | 13.4                           | 1.6         | 46.7 | 2.5           | 0.19         | 0.05    | 131                 |
| 実施例5  | 13.4                           | 1.6         | 46.7 | 3.7           | 0.28         | 0.08    | 131                 |
| 実施例6  | 28.4                           | 1.0         | 61.8 | 9.2           | 0.32         | 0.15    | 131                 |
| 実施例7  | 13.4                           | 1.6         | 46.7 | 4.8           | 0.36         | 0.10    | 131                 |
| 実施例8  | 6.6                            | 1.0         | 14.3 | 2.5           | 0.38         | 0.18    | 131                 |
| 実施例9  | 5.7                            | 2.0         | 24.7 | 2.5           | 0.44         | 0.10    | 131                 |
| 実施例10 | 13.4                           | 1.6         | 46.7 | 9.2           | 0.69         | 0.20    | 131                 |
| 実施例11 | 6.6                            | 1.0         | 14.3 | 4.8           | 0.73         | 0.34    | 131                 |
| 実施例12 | 5.7                            | 2.0         | 24.7 | 4.8           | 0.84         | 0.19    | 131                 |
| 実施例13 | 6.6                            | 1.0         | 14.3 | 9.2           | 1.39         | 0.64    | 131                 |
| 実施例14 | 1.8                            | 3.3         | 13.1 | 2.5           | 1.40         | 0.19    | 131                 |
| 実施例15 | 5.7                            | 2.0         | 24.7 | 9.2           | 1.61         | 0.37    | 131                 |
| 比較例1  | 28.4                           | 1.0         | 61.8 | 1.2           | 0.04         | 0.02    | 100                 |

## 【0068】

表1に示すように、比較例1の電池の5サイクル後の比容量維持率を100%とすると、実施例1乃至15の電池の5サイクル後比容量維持率は127～131%と高かった。

以上の結果より、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(%)を、固体電解質のBET比表面積(m<sup>2</sup>/g)により除して得られる値が0.09以上1.61以下である負極合材を負極に用いた全固体リチウムイオン二次電池では、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。

また、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(%)を値Aにより除して得られる値が、0.04以上0.64以下である負極合材を負極に用いた全固体リチウムイオン二次電池では、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。

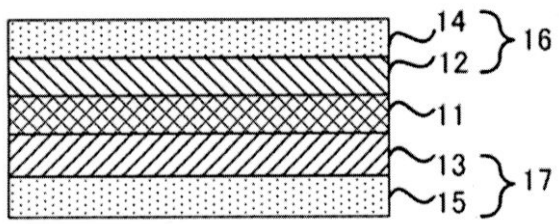
## 【符号の説明】

## 【0069】

- 11 固体電解質層
- 12 正極合材
- 13 負極合材
- 14 正極集電体
- 15 負極集電体
- 16 正極
- 17 負極
- 100 全固体リチウムイオン二次電池

【図 1】

100  
↓



---

フロントページの続き

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

(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 HJ05 HJ07 HJ08  
5H050 AA07 BA16 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 CB11 DA03  
DA10 DA13 EA08 EA10 EA15 HA05 HA07 HA08