

(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2012-146479

(P2012-146479A)

(43) 公開日 平成24年8月2日(2012.8.2)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 10/052 (2010.01)	HO 1M 10/00 1 O 2	5H O 2 9
HO 1M 4/36 (2006.01)	HO 1M 4/36 C	5H O 5 0
HO 1M 10/0562 (2010.01)	HO 1M 10/00 1 O 7	
HO 1M 4/134 (2010.01)	HO 1M 4/02 1 O 5	
HO 1M 4/62 (2006.01)	HO 1M 4/62 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2011-3623 (P2011-3623)  
 (22) 出願日 平成23年1月12日 (2011.1.12)

(71) 出願人 000183646  
 出光興産株式会社  
 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号  
 (71) 出願人 504150461  
 国立大学法人鳥取大学  
 鳥取県鳥取市湖山町南4丁目101番地  
 (74) 代理人 100086759  
 弁理士 渡辺 喜平  
 (74) 代理人 100112977  
 弁理士 田中 有子  
 (74) 代理人 100141944  
 弁理士 佐藤 猛  
 (72) 発明者 前川 陽太  
 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池

(57) 【要約】

【課題】高エネルギー密度であり、高い可逆効率を有するリチウムイオン電池を提供する。

【解決手段】負極層と電解質層と正極層を有するリチウムイオン電池であって、負極層は、負極材料と固体電解質とを含み、負極材料は、リチウムイオン電池用負極活物質粒子とこのリチウムイオン電池用負極活物質粒子表面に付着した導電性物質とを有し、リチウムイオン電池用負極活物質粒子は、理論容量が800mAh/g以上であり、導電性物質は、 $1 \times 10^3$  S/cm以上の導電率を有し、電解質層は、無機固体電解質を含むことを特徴とするリチウムイオン電池。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

負極層と電解質層と正極層を有するリチウムイオン電池であって、  
 前記負極層は、負極材料と固体電解質とを含み、  
 前記負極材料は、リチウムイオン電池用負極活物質粒子とこのリチウムイオン電池用負極活物質粒子表面に付着した導電性物質とを有し、  
 前記リチウムイオン電池用負極活物質粒子は、理論容量が 800 mA h / g 以上であり、  
 前記導電性物質は、 $1 \times 10^3$  S / cm 以上の導電率を有し、  
 前記電解質層は、無機固体電解質を含む  
 ことを特徴とするリチウムイオン電池。

10

## 【請求項 2】

負極層と電解質層と正極層を有するリチウムイオン電池であって、  
 前記負極層は、負極材料と固体電解質とを含み、  
 前記負極材料は、リチウムイオン電池用負極活物質粒子とこのリチウムイオン電池用負極活物質粒子表面に付着した導電性物質とを有し、  
 前記リチウムイオン電池用負極活物質粒子は、理論容量が 800 mA h / g 以上であり、  
 前記導電性物質は、ニッケル、銅、アルミニウム、インジウム、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、クロム、金、ルテニウム、白金、ベリリウム、イリジウム、モリブデン、ニオブ、オスニウム、ロジウム、タンゲステン、亜鉛のうち、少なくとも 1 つを構成元素とし、  
 前記電解質層は、無機固体電解質を含む  
 ことを特徴とするリチウムイオン電池。

20

## 【請求項 3】

負極層と電解質層と正極層を有するリチウムイオン電池であって、  
 前記負極層は、負極材料と固体電解質とを含み、  
 前記負極材料は、リチウムイオン電池用負極活物質粒子とこのリチウムイオン電池用負極活物質粒子表面に付着した導電性物質とを有し、  
 前記リチウムイオン電池用負極活物質粒子は、理論容量が 800 mA h / g 以上であり、  
 前記負極材料の圧縮粉体は、 $1.0 \times 10^{-7}$  S / cm 以上の導電率を有し、  
 前記電解質層は、無機固体電解質を含む  
 ことを特徴とするリチウムイオン電池。

30

## 【請求項 4】

前記導電性物質がニッケル、銅、アルミニウム、インジウム、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、クロム、金、ルテニウム、白金、ベリリウム、イリジウム、モリブデン、ニオブ、オスニウム、ロジウム、タンゲステン及び鉛のうち、少なくとも 1 つを構成元素とする請求項 1 又は 3 記載のリチウムイオン電池。

## 【請求項 5】

前記導電性物質に、前記導電性物質と異なるリン、ホウ素及びクロムの少なくとも 1 つを添加した請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のリチウムイオン電池。

40

## 【請求項 6】

前記リチウムイオン電池用負極活物質粒子がシリコン及びスズのうち、少なくとも 1 つを構成元素とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のリチウムイオン電池。

## 【請求項 7】

前記リチウムイオン電池用負極活物質粒子の平均粒径が 0.01 ~ 200  $\mu$ m である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のリチウムイオン電池。

## 【請求項 8】

前記固体電解質が硫化物系固体電解質である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のリチウム

50

イオン電池。

【請求項 9】

前記負極材料が、前記リチウムイオン電池用負極活物質粒子を、前記導電性物質のイオンを含有するめっき浴中で無電解めっきすることにより得られる、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載のリチウムイオン電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いられる高性能リチウム電池等二次電池の需要が増加している。しかしながら、電解質液の蒸発・漏洩により、電解質液と電極材料が反応する等、その安全性に問題があった。上記問題を解決するため、二次電池の電解質に固体を用いる試みが多く行われている。

【0003】

固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池は、負極に炭素を用い、電解質層に硫化物系固体電解質を用いる構造のものが一般的である（例えば、特許文献 1 参照）。しかしながら、炭素の理論容量は、 $375 \text{ mAh/g}$  であり、電池の重量エネルギー密度を高くすることができないという欠点があった。

20

これに対し、スズ、アルミニウム、ケイ素又はインジウムを負極に用いた全固体リチウム電池が開発されている（特許文献 2 参照）。

しかしながら、スズ及びケイ素は導電性が低いために、特許文献 2 に記載の負極合材と、硫化リチウム - 五硫化二リンからなる固体電解質を用いた電池では、充電挙動が不安定であった。その結果、充放電の可逆効率が低くなるという欠点があった。

一方、アルミニウム及びインジウムは、理論容量が炭素の理論容量と比較してそれほど高くないという欠点があった。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2003 - 68361 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 3679 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の課題は、高エネルギー密度であり、高い可逆効率を有するリチウムイオン電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0006】

本発明によれば、以下のリチウムイオン電池が提供される。

1. 負極層と電解質層と正極層を有するリチウムイオン電池であって、前記負極層は、負極材料と固体電解質とを含み、前記負極材料は、リチウムイオン電池用負極活物質粒子とこのリチウムイオン電池用負極活物質粒子表面に付着した導電性物質とを有し、前記リチウムイオン電池用負極活物質粒子は、理論容量が  $800 \text{ mAh/g}$  以上であり、前記導電性物質は、 $1 \times 10^3 \text{ S/cm}$  以上の導電率を有し、前記電解質層は、無機固体電解質を含むことを特徴とするリチウムイオン電池。

2. 負極層と電解質層と正極層を有するリチウムイオン電池であって、前記負極層は、負極材料と固体電解質とを含み、前記負極材料は、リチウムイオン電池用負極活物質粒子と

50

このリチウムイオン電池用負極活物質粒子表面に付着した導電性物質とを有し、前記リチウムイオン電池用負極活物質粒子は、理論容量が800mAh/g以上であり、前記導電性物質は、ニッケル、銅、アルミニウム、インジウム、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、クロム、金、ルテニウム、白金、ベリリウム、イリジウム、モリブデン、ニオブ、オスニウム、ロジウム、タングステン、亜鉛のうち、少なくとも1つを構成元素とし、前記電解質層は、無機固体電解質を含むことを特徴とするリチウムイオン電池。

3. 負極層と電解質層と正極層を有するリチウムイオン電池であって、前記負極層は、負極材料と固体電解質とを含み、前記負極材料は、リチウムイオン電池用負極活物質粒子とこのリチウムイオン電池用負極活物質粒子表面に付着した導電性物質とを有し、前記負極材料の圧縮粉体は、 $1.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上の導電率を有し、前記電解質層は、無機固体電解質を含むことを特徴とするリチウムイオン電池。

4. 前記導電性物質がニッケル、銅、アルミニウム、インジウム、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、クロム、金、ルテニウム、白金、ベリリウム、イリジウム、モリブデン、ニオブ、オスニウム、ロジウム、タングステン及び鉛のうち、少なくとも1つを構成元素とする1又は3記載のリチウムイオン電池。

5. 前記導電性物質に、前記導電性物質と異なるリン、ホウ素及びクロムの少なくとも1つを添加した1~4のいずれかに記載のリチウムイオン電池。

6. 前記リチウムイオン電池用負極活物質粒子がシリコン及びスズのうち、少なくとも1つを構成元素とする1~5のいずれかに記載のリチウムイオン電池。

7. 前記リチウムイオン電池用負極活物質粒子の平均粒径が $0.01 \sim 200 \mu\text{m}$ である1~6のいずれかに記載のリチウムイオン電池。

8. 前記固体電解質が硫化物系固体電解質である1~7のいずれかに記載のリチウムイオン電池。

9. 前記負極材料が、前記リチウムイオン電池用負極活物質粒子を、前記導電性物質のイオンを含有するめっき浴中で無電解めっきすることにより得られる、1~8のいずれかに記載のリチウムイオン電池。

【発明の効果】

【0007】

本発明によれば、高エネルギー密度でかつ、可逆効率の高いリチウムイオン電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】圧縮粉体の導電率の測定方法の説明図である。

【図2】圧縮粉体の導電率の測定方法の説明図である。

【図3】圧縮粉体の導電率の測定方法の説明図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明のリチウムイオン電池は、負極層と、電解質層と、正極層を有する。そして、負極層が、リチウムイオン電池用負極活物質粒子、及びこの負極活物質粒子の表面に付着した導電性物質からなる負極材料と固体電解質とを含有する。

以下、本発明のリチウムイオン電池を構成する材料について説明する。

【0010】

1. 負極層

負極層は、リチウムイオン電池用負極活物質粒子、及びこの負極活物質粒子の表面に付着した導電性物質からなる負極材料と固体電解質とを含有する。

(1) リチウムイオン電池用負極活物質粒子

本発明で使用するリチウムイオン電池用負極活物質粒子は、理論容量が800mAh/g以上である。理論容量が800mAh/g以上であることにより、エネルギー密度が大きなりチウムイオン電池を得ることができる。理論容量は、好ましくは1500mAh/g

10

20

30

40

50

g以上である。理論容量が1500mAh/g以上であると、より高エネルギー密度であるリチウム電池が得られる。

【0011】

リチウムイオン電池用負極活物質粒子は、後述するように、粒子の表面に導電性が高い導電性物質を付着させるため、導電性が高い必要はない。例えば、ケイ素(シリコン)は大きな理論容量(4200mAh/g)を有するが、導電性は低い( $1.0 \times 10^3$  S/cm以下)。このような粒子であっても負極活物質として用いることができる。本発明で使用する負極活物質粒子の導電率は $1 \times 10^5$  S/cm以下でもよい。

【0012】

リチウムイオン電池用負極活物質粒子の平均粒子径は、0.01 $\mu$ m以上200 $\mu$ m以下であることが好ましい。より好ましくは0.05 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下であり、さらに好ましくは0.1 $\mu$ m以上70 $\mu$ m以下である。平均粒子径が0.01 $\mu$ m未満であると、負極活物質が小さすぎて、導電性物質で被覆することが困難になるおそれがある。一方、200 $\mu$ mより大きいと、リチウムイオンが負極活物質の中心部に吸蔵されにくくなり、充放電容量が低下するおそれがある。

ここで、リチウムイオン電池用負極活物質粒子の平均粒子径は、走査型電子顕微鏡観察、透過型電子顕微鏡観察およびレーザー回折式粒度分布測定法によって測定する。

【0013】

リチウムイオン電池用負極活物質粒子の具体例としては、ケイ素及びスズのうち、少なくとも1つの元素を含むものが好ましい。より好ましくは、充放電容量の大きいケイ素単体や、30~99.9重量%のケイ素及び0.1~70重量%のCu、Ag、Li、Ni、Co、Fe、Cr、Au、P、As、C、N、O、Zn、B、Al、Sn、In、V、Ti、Y、Zr、Nb、Ta、W、La、Ce、Pr、Pd及びNdからなる群から選択される1種類以上の元素を含む化合物又は混合物である。具体的にはNi-Si、Al-Cu-Si、Co-Sn等の材料が挙げられる。

【0014】

(2) 導電性物質

本発明で使用する導電性物質は、 $1 \times 10^3$  S/cm以上の導電率を有する。導電性物質の導電率が $1 \times 10^3$  S/cm以上であれば、固体電解質を用いた電池の充電挙動が安定化し、充放電の可逆効率を向上させることが出来る。導電性物質の導電率は、好ましくは $1 \times 10^5$  S/cm以上である。

【0015】

導電性物質の理論容量は小さくともよく、例えば、400mAh/g以下であってもよい。導電性物質がリチウムイオンを吸蔵する量が小さくても、上述したリチウムイオン電池用負極活物質粒子がリチウムイオンを吸蔵するので、本発明のリチウムイオン電池はエネルギー密度を大きくすることができる。

【0016】

また、導電性物質としては、ニッケル、銅、アルミニウム、インジウム、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、クロム、金、ルテニウム、白金、ベリリウム、イリジウム、モリブデン、ニオブ、オスニウム、ロジウム、タンゲステン及び亜鉛からなる群より選択される少なくとも1つの元素を含むものが挙げられる。好ましくは、導電性が高いニッケル、銅、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、ルテニウム、金、白金、ニオブ、オスニウム又はロジウムを含む金属単体、混合物又は化合物である。

【0017】

導電性物質には、導電性物質の力学強度を向上するために、リン、ホウ素及びクロムの少なくとも1つを添加してもよい。導電性物質の力学強度を向上させることで、無機固体電解質と混合して電極層を形成する過程で、導電性物質に負荷が生じる場合にも、導電性物質の変形が生じにくくなるという効果がある。

添加物質の添加量は、導電性物質と添加物質の重量比で、99.99:0.01~85:15の割合であることが好ましい。添加物質の割合が0.01重量%未満である場合、

10

20

30

40

50

及び15重量%を超える場合は、導電性物質の力学強度が向上しないおそれがある。

【0018】

(3) 負極材料の調製

本発明の負極材料は、上述したリチウムイオン電池用負極活物質粒子の表面に導電性物質が付着した形態を有する粒子である。

付着の形態は特に限定はなく、どのような形態でもよい。例えば、導電性物質が被膜層として負極活物質粒子の全面又は一部を被覆していてもよく、電性物質が粒子形状で負極活物質に接合していてもよい。

【0019】

リチウムイオン電池用負極活物質粒子の表面に付着する導電性物質の厚さは1nm以上、20μm以下であることが好ましい。1nm未満で導電性物質を付着させるのは容易ではない。また、20μmより厚くなると、負極活物質の割合が相対的に減少し、また、負極活物質とのリチウムイオン伝導パスがとりにくくなることから、リチウム電池の充放容量が低下するおそれがある。

10

【0020】

リチウムイオン電池用負極活物質粒子の表面に導電性物質を付着させる方法は、特に限定しないが、例えば、湿式めっき法や乾式めっき法等により負極活物質粒子に導電性物質を被覆する方法を挙げることができる。

湿式めっき法としては、無電解めっき法、電気めっき法が採用でき、乾式めっき法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、PVD法等が採用できる。これらの各方法の具体的な条件については特に限定はなく、目的とする導電性物質が所望の付着状態となるように、常法に従って適宜条件を選定すればよい。

20

【0021】

負極活物質粒子がシリコン等の導電性の低い材料である場合には、無電解めっき法を採用するのが好ましい。

一例として、無電解めっき法により、負極活物質粒子であるシリコン粒子やスズ粒子に、導電性物質であるニッケルを付着させた例について説明する。

はじめに、ニッケルのめっき浴を用意する。めっき浴には、硫酸ニッケル、ロシエル塩等を含むのがよい。また、シリコン粒子やスズ粒子を懸濁させることが可能な攪拌手段を設けることが好ましい。

30

めっき速度を制御する点から、めっき浴のpHを13以下、めっき浴におけるシリコン粒子やスズ粒子の濃度を1~1000g/L程度、硫酸ニッケルの濃度は1mg/L~20g/L程度、めっき浴の温度を室温から90にすることが好ましい。

【0022】

めっき浴に含まれる還元剤として、水素化ホウ素ナトリウム、次亜リン酸ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ヒドラジン等が用いられる。還元剤の濃度は、0.1~200g/L程度とすることが好ましい。

上記のめっき浴にて負極活物質粒子にニッケルをめっきする。その後、常法にて洗浄、乾燥して負極材料を得ることができる。

尚、ニッケルの代わりに、銅、銀、コバルト、マグネシウム、リチウム、クロム、ルテニウム、ベリリウムモリブデン、ニオブ、オスニウム、ロジウム、タングステン、亜鉛を用いてもよい。

40

【0023】

負極材料の圧縮粉体の導電率は、 $1.0 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $3.0 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 以上であることが特に好ましい。

ここで、負極材料の圧縮粉体とは、負極材料を圧縮したものを意味する。

また、負極材料の圧縮粉体の導電率は、負極材料を圧縮しつつ負極材料の抵抗を測定し、抵抗値が一定になったときの、負極材料の圧縮粉体の導電率を意味する。

【0024】

(4) 負極層の構成

50

本発明において、負極層は負極材料と固体電解質を含有する。負極層における負極材料と固体電解質の混合比（質量比）は95：5～30：70であることが好ましく、特に、85：15～40：60であることが好ましい。

尚、負極層は、負極材料と固体電解質のみからなってもよく、他の部材、例えば、導電助剤、結着剤、他の負極活物質等を含有していてもよい。

#### 【0025】

固体電解質としては、リチウムイオン伝導性の無機固体電解質が好ましく、例えば、LiN、LISICON類、Thio-LISICON類、 $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$ 等のペロブスカイト構造を有する結晶、NASICON型構造を有する $LiTi_2P_3O_{12}$ 、及び、これらを結晶化させた結晶性固体電解質等を用いることができる。

また、 $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$ 系、 $Li_2O-B_2O_3-ZnO$ 系、 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2$ 系の酸化物系非晶質固体電解質、 $Li_2S-P_2S_5$ 系、 $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 系、 $Li_3PO_4-Li_2S-Si_2S$ 系等の硫化物系非晶質固体電解質、及び、これらを結晶化させた結晶性固体電解質や、 $LiPO_4-Li_2S-SiS$ 等のような金属酸化物と硫化物が混合された非晶質電解質、及びこれらを結晶化させた電解質等も好ましい。

#### 【0026】

上記の固体電解質のなかでも、硫化物系固体電解質が好ましい。

硫化物系固体電解質は、硫黄、リン及びリチウムのみからなるものの他、Al、B、Si、Ge等を含む他の物質を含んでいてもよい。

#### 【0027】

硫化物系固体電解質は、有機化合物、無機化合物、又は有機・無機両化合物からなる材料を原材料として製造してもよい。

原材料としては、硫化リチウム（ $Li_2S$ ）と五硫化二磷（ $P_2S_5$ ）、又は硫化リチウムと単体磷及び単体硫黄、さらには硫化リチウム、五硫化二磷、単体磷及び／又は単体硫黄から生成するリチウムイオン伝導性無機固体物質が挙げられる。

#### 【0028】

上記硫化リチウムと、五硫化二磷又は単体磷及び単体硫黄の混合モル比は、通常50：50～80：20である。好ましくは、60：40～75：25である。特に好ましくは、 $Li_2S:P_2S_5=70:30$ （モル比）程度である。

#### 【0029】

本発明で使用する硫化物系固体電解質は、硫化リチウムと、五硫化二磷及び／又は、単体磷及び単体硫黄から製造することが好ましい。具体的には、これらの原料を溶融反応した後、急冷する方法、メカニカルミリング法（適宜、「MM法」と略称する。）、又は溶液法（たとえば、W2004/093099号公報に記載された技術）で処理することにより、ガラス状の固体電解質を得ることができる。このガラス状固体電解質を、さらに熱処理することにより、結晶性の固体電解質が得られる。

尚、イオン伝導性の観点からは、結晶性の固体電解質が好ましい。

#### 【0030】

固体電解質の平均粒子径は、0.01～50 $\mu m$ の範囲であることが好ましい。平均粒子径が0.01 $\mu m$ 未満である場合、粒子数の増大に伴う粒子界面数の増加のため、粒子間での接触抵抗が増大するおそれがある。その結果、電池を形成した場合に内部抵抗が増大し、充放電容量や充放電レート特性に悪影響を及ぼす場合がある。また、微粒子化に伴い、近距離場における粒子間の斥力（反発力）が大きくなるため、粉体としての嵩密度が低くなり、空隙が増すことになる。このため、プレス成形等による圧密化（粒子の合一化）が困難となる結果、イオン導電性パスが阻害され、イオン伝導性が悪化する場合がある。

さらに、溶剤を用いてスラリーを作製した場合、0.01 $\mu m$ 未満にまで微粒化したものを分散すると、表面活性の高さから、再凝集を起こしやすくなる。

一方、平均粒子径が50 $\mu m$ を越えると、上述した負極材料と混合して負極層を形成す

る際、負極材料の粒子径に比べて大きくなるため、リチウムイオンの導電パスは形成できるものの、活物質間の距離が遠くなり活物質間での電子伝導パスが阻害されるおそれがある。その結果、電池としての内部抵抗が高くなり、充放電特性に悪影響を与える場合がある。

#### 【0031】

固体電解質の平均粒子径は、 $0.05 \sim 20 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、特に $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。この範囲であれば、均一かつ薄膜の負極層を得ることが容易となり、抵抗を抑制できる。また、負極材料と混合して負極層を形成した場合、固体電解質の分散性を向上することが容易になるとともに、圧密化も容易となり、結果として抵抗の少ない負極層を得ることができる。

10

#### 【0032】

固体電解質の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定方法により測定される。レーザー回折式粒度分布測定方法は、組成物を乾燥せずに粒度分布を測定することができ、組成物中の粒子群にレーザーを照射してその散乱光を解析することで粒度分布を測定することができる。

レーザー回折式粒度分布測定装置がMalvern Instruments Ltd社製マスターサイザー2000である場合の測定例は以下の通りである。

まず、装置の分散槽に脱水処理されたトルエン（和光純薬製、製品名：特級）110mlを入れ、さらに分散剤として脱水処理されたターシャリーブチルアルコール（和光純薬製、特級）を6%添加する。ここで、トルエンに分散剤を添加するのは、固体電解質含有組成物内の「凝集している固体電解質粒子」を一次粒子にする（分散させる）ためではなく、測定する固体電解質含有組成物内の固体電解質粒子が凝集しないようにするためである。

20

上記混合物を十分混合した後、固体電解質含有組成物を添加して粒子径を測定する。固体電解質含有組成物の添加量は、マスターサイザー2000で規定されている操作画面で、粒子濃度に対応するレーザー散乱強度が規定の範囲内（10～20%）に収まるように加減して加える。この範囲を超えると多重散乱が発生し、正確な粒子径分布を求めることができなくなるおそれがある。また、この範囲より少ないとSN比が悪くなり、正確な測定ができないおそれがある。マスターサイザー2000では、固体電解質含有組成物の添加量に基き、レーザー散乱強度が表示されるので、上記レーザー散乱強度に入る添加量を見つけるとよい。

30

固体電解質含有組成物の添加量は組成物の濃度によって最適量は異なるが、概ね $10 \mu\text{L} \sim 200 \mu\text{L}$ 程度である。

#### 【0033】

### 2. 電解質層

電解質層は、特に限定はなく、本技術分野において公知の電解質が使用できる。具体例としては、上述した負極層で使用する固体電解質と同様なものが挙げられる。

#### 【0034】

### 3. 正極層

正極層は、正極活物質、又は正極活物質と無機固体電解質からなる合材からなる層が使用できる。正極活物質と無機固体電解質の混合の割合について、正極活物質は、リチウムイオン伝導性の無機固体電解質と正極活物質の総量に対して、20～90質量%の範囲で混合されることが好ましい。

40

#### 【0035】

正極活物質としては、電池分野において正極活物質として使用されているものが使用できる。例えば、単体硫黄（S）が使用できる。硫化物系では、硫化リチウム（ $\text{Li}_2\text{S}$ ）、硫化チタン（ $\text{TiS}_2$ ）、硫化モリブデン（ $\text{MoS}_2$ ）、硫化鉄（ $\text{FeS}$ 、 $\text{FeS}_2$ ）、硫化銅（ $\text{CuS}$ ）及び硫化ニッケル（ $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ）等が使用できる。好ましくは、単体硫黄や硫化リチウムである。

また、酸化物系では、酸化ビスマス（ $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ）、鉛酸ビスマス（ $\text{Bi}_2\text{Pb}_2\text{O}_5$

50

)、酸化銅 ( $\text{CuO}$ )、酸化バナジウム ( $\text{V}_6\text{O}_{13}$ )、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、オリビン型リン酸鉄リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) や、ニッケル - マンガン系酸化物 ( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ )、リチウム - ニッケル - コバルト - アルミニウム系複合酸化物 ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ )、リチウム - ニッケル - コバルト - マンガン系複合酸化物 ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ) 等が使用できる。

特に単体硫黄や硫化リチウムの使用が好適である。

これらの物質は1種を単独で、又は2種以上を組み合わせで使用することができる。尚、上記、硫化物系と酸化物系を混合して用いることも可能である。

尚、上記の他にはセレン化ニオブ ( $\text{NbSe}_3$ ) が使用できる。

#### 【0036】

正極活物質の平均粒子径は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。より好ましくは $0.05\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下である。さらに好ましくは $0.1\mu\text{m}$ 以上 $70\mu\text{m}$ 以下である。

#### 【0037】

無機固体電解質としては、上述した負極層で使用する固体電解質と同様なものが使用できる。

#### 【0038】

本発明では、リチウム電池のリチウム源として、正極層、又は負極層に接合する形で電解質層と接する面とは反対側にリチウム金属層を設けることができる。

リチウム金属層の形成は、リチウム金属箔を正極層、又は負極層に貼り付けることで形成してもよく、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、PVD法等でリチウム金属層を形成してもよい。

例えば、負極層にリチウム金属箔を貼り付けることで、正極にリチウム供給源を形成する必要がなくなる。

#### 【0039】

本発明のリチウムイオン電池は、上述した負極層、電解質層及び正極層を貼り合せ、接合することで製造できる。接合する方法としては、各部材を積層し、加圧・圧着する方法や、2つのロール間を通して加圧する方法 (roll to roll) 等がある。

また、接合面にイオン伝導性を有する活物質や、イオン伝導性を阻害しない接着物質を介して接合してもよい。接合においては、固体電解質の結晶構造が変化しない範囲で加熱融着してもよい。

#### 【実施例】

#### 【0040】

実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。尚、本発明はこれらの実施例の記載内容に何ら制限されるものではない。

実施例1、実施例2及び比較例1について説明する。尚、無電解めっきによる負極材料の調製を除き、以下のリチウム電池を構成する正極層、負極層、電解質層等の電池部材及びリチウム電池の製造は、全て露点 - 40 以下のドライルーム中、又はグローブボックス内で行った。

#### 【0041】

##### 実施例1

##### (1) 固体電解質の調製

固体電解質は以下の方法で得た。国際公開WO2005/40039号に記載された方法に従い製造された高純度  $\text{Li}_2\text{S}_0.6508\text{g}$  ( $0.01417\text{mol}$ ) と、 $\text{P}_2\text{S}_5$  (アルドリッチ製)  $1.3492\text{g}$  ( $0.00607\text{mol}$ ) をよく混合し、混合粉末をアルミナ製ポットに投入し完全密閉した。このポットを遊星型ボールミル機に取り付けた。はじめに、出発原料を十分に混合するために数分間低速回転 ( $85\text{rpm}$ ) でミリングを行った。その後、徐々に回転数を上げ  $370\text{rpm}$  とし、20時間メカニカルミリン

10

20

30

40

50

グを行った。

X線測定により、得られた粉末がガラス化していることを確認した。次に、この粉末を300で2時間熱処理して固体電解質を得た。

イオン伝導度を交流インピーダンス法(測定周波数100Hz~15MHz)により測定したところ、室温で $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

#### 【0042】

(2) 無電解めっきによる負極材料(Ni/Si)の調製

0.2M硫酸50mLに硫酸ニッケル六水和物(Wako)0.070gを溶解させ、めっき液を調製した。目開き26 $\mu\text{m}$ のふるいにかけたケイ素(Si)粉末(Wako、理論容量:4200mAh/g)0.140gをめっき液中に投入し、回転子を入れ常温にてマグネチックスターラーにて500rpmで撈拌した。

還元剤である水素化ホウ素ナトリウム(Wako)0.50gを、純水50mLに溶解させ、この水素化ホウ素ナトリウム水溶液を上記めっき液に加えて3分間撈拌を続けた。

終了後、吸引ろ過し残留物を純水で洗浄した。常温で12時間真空乾燥して、Ni/Si負極材料を調製した。

尚、ふるい分けしたケイ素粉末の平均粒子径をレーザー回折式粒度分布測定装置(シスメックス社製、型番:マスターサイザー2000)で測定した結果、13 $\mu\text{m}$ であった。

例えば、Niが被覆されたSi粒子の圧縮粉体の導電率は $6.3 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ である。

Niが被覆されたSi粒子の圧縮粉体の導電率の測定方法を図1~3に示す。

図1に示すように、底部が加圧手段2となっているステンレス製の円筒容器1(直径1cm、高さ6cm)に、Niが被覆されたSi粒子の粉末(Niコートした粉末3)2gを入れ(図2)、円筒容器1の上部及び下部から加圧手段2, 2'により圧力をかけつつ、2端子法によりNiコートした粉末3の抵抗を測定する(図3)。

Niコートした粉末3の抵抗値が一定になるまで加圧する。また、このときの圧縮粉体の厚みを測定する。

その上で、下記式(1)に従い、導電率を求めた。

式(1)

$$= L / (R \cdot S)$$

: 導電率(S/cm)

L: 圧縮粉体の厚み(cm)

R: 抵抗値( )

S: 円筒容器の断面積( $\text{cm}^2$ )

#### 【0043】

(3) リチウムイオン電池の作製

(a) 負極合材

負極材料(負極活物質)として、上記(2)で調製したNi/Si負極材料を用いた。この負極材料と上記(1)で調製した固体電解質を質量比70:30で混合しこれを負極層の材料(負極合材)とした。

#### 【0044】

(b) 正極合材

硫黄(Alldrich、純度99.998%)0.500gと炭素(ライオン、ケッチェンブラック(KB)EC600JD)0.214gを乳鉢で混合した後、硫黄炭素の混合物を密閉性のステンレス容器に入れ、電気炉にて加熱処理した。加熱条件は室温から10/分にて150まで昇温し、150で6時間保持した後、300まで10/分で昇温し、2.75時間保持、その後自然冷却した。

得られた硫黄と炭素の複合体と上記(1)で調製した固体電解質粉末を、質量比50:50で混合し、遊星型ボールミル(フリッチュ製:型番P-7)でアルゴン中、室温(25)にて、回転速度を370rpmとし、5時間メカニカルミリング処理することで正

10

20

30

40

50

極合材とした。

【0045】

(c) リチウムイオン電池

上記(1)で調製した固体電解質60mgを直径10mmのセラミック製の円筒に投入し、加圧成型して電解質層(電解質シート)とし、さらに上記で調整した正極合材を6.9mg投入し加圧成型した。正極合材とは反対側から上記負極合材5.0mg投入しさらに加圧成型した。リチウム源として、リチウム箔(本庄金属製)1.81mgを負極合材側に貼合し加圧成型することで、四層構造のリチウムイオン電池を作製した。

【0046】

実施例2

(1) 無電解めっきによる負極材料(Ni-P/Si)の調製

0.2M硫酸(Wako)50mLに硫酸ニッケル六水和物(Wako)0.070gを溶解させ、さらに錯化剤であるクエン酸ナトリウム二水和物(Wako)0.014gを溶解させることにより、めっき液を調製した。

実施例1と同様に、目開き26μmのふるいにかけてSi粉末(Wako、平均粒子径:13μm)0.140gめっき液に投入し、回転子を入れ、マグネチックスターラーで500rpmの速度で撹拌しながら70℃まで加熱した。

リン源である次亜リン酸ナトリウム一水和物(Wako)0.05gを純水30mLに溶解させ、次亜リン酸ナトリウム水溶液を調製した。また、還元剤である水素化ホウ素ナトリウム(Wako)0.05gを、純水20mLに溶解させ、水素化ホウ素ナトリウム水溶液を調製した。次亜リン酸ナトリウム水溶液と水素化ホウ素ナトリウム水溶液をそれぞれ上記めっき液中に加え、70℃で1時間撹拌を続けた。

終了後、吸引ろ過し残留物を純水で洗浄し、常温で12時間真空乾燥して、Ni-P/Si負極材料を調製した。

例えば、Ni-Pが被覆されたSi粒子の圧縮粉体の導電率は $6.3 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ である。

尚、Ni-Pが被覆されたSi粒子の圧縮粉体の導電率の測定方法は、Niが被覆されたSi粒子の圧縮粉体の導電率の測定方法と同じである。

【0047】

(2) リチウムイオン電池の作製

正極合材は実施例1と同じものを用いた。

負極活物質として上記(1)で調製したNi-P/Si負極材料を用いた。この負極材料と実施例1と同じ固体電解質を質量比70:30で混合し、これを負極合材とした。

上記実施例1(1)で調製した固体電解質60mgを直径10mmのセラミック製の円筒に投入し、加圧成型して電解質層(電解質シート)とし、さらに上記正極合材を6.9mg投入し加圧成型した。正極合材とは反対側から上記(1)で調製した負極合材4.3mg投入しさらに加圧成型した。リチウム源として、リチウム箔(本庄金属製)2.1gを負極合材側に貼合し加圧成型することで、四層構造のリチウムイオン電池を作製した。

【0048】

比較例1

・リチウムイオン電池の作製

正極合材は実施例1と同じものを用いた。

負極活物質として目開き26μmのふるいにかけてSi粉末を用いた。この負極活物質と上記実施例1(1)で調製した固体電解質を質量比70:30で混合しこれを負極合材とした。

上記実施例1(1)で調製した固体電解質60mgを直径10mmのセラミック製の円筒に投入し、加圧成型して電解質層(電解質シート)とし、さらに上記で調製した正極合材を6.9mg投入し加圧成型した。正極合材とは反対側から上記負極合材4.3mg投入しさらに加圧成型した。リチウム源として、リチウム箔(本庄金属製)2.1gを負極合材側に貼合し加圧成型することで、四層構造のリチウムイオン電池を作製した。

10

20

30

40

50

## 【0049】

上記各例で作製したリチウムイオン電池について、放電容量及び可逆効率を評価した。具体的に、リチウムイオン電池を充放電速度0.1Cで電圧が0.6Vになるまで放電し、その後、0.2Cで2.65Vまで定電流(CC)充電し、その電圧で電流が50.93  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  となるまで定電圧(CV)充電した。このときの負極活物質当りの充電容量Q1 (mAh/g)を求めた。引き続き、0.2Cで電圧が0.6Vになるまで放電し、負極活物質当りの放電容量Q2 (mAh/g)を求めた。この充放電容量より可逆効率Q2/Q1を算出した。

表1に充電容量Q1、放電容量Q2、可逆効率Q2/Q1を示す。

## 【0050】

## 【表1】

	充電容量Q1 (mAh/g)	放電容量Q2 (mAh/g)	可逆効率 Q2/Q1
実施例1	1050	1011	0.963
実施例2	1477	1100	0.745
比較例1	2115	1193	0.563

10

## 【0051】

表1の結果から、実施例1及び2は可逆効率が高く、効率的な充電が可能である一方、比較例1では可逆効率が低く、充電は極めて非効率的であることが確認できた。

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0052】

本発明のリチウムイオン電池は、携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを電力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等の電池として用いることができる。

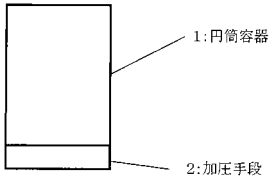
## 【符号の説明】

## 【0053】

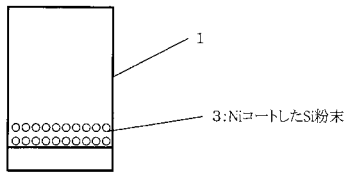
- 1 円筒容器
- 2 加圧手段
- 3 NiコートしたSi粉末

30

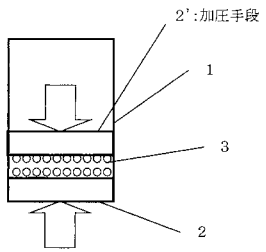
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)  
**H 0 1 M 4/38 (2006.01) H 0 1 M 4/38 Z**

(72)発明者 小鹿 博道

千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

(72)発明者 樋口 弘幸

千葉県袖ヶ浦市上泉 1 2 8 0 番地

(72)発明者 坂口 裕樹

鳥取県鳥取市湖山町南 4 丁目 1 0 1 番地 鳥取大学大学院工学研究科内

(72)発明者 薄井 洋行

鳥取県鳥取市湖山町南 4 丁目 1 0 1 番地 鳥取大学大学院工学研究科内

Fターム(参考) 5H029 AJ02 AK02 AK03 AK11 AL11 AM11 BJ04 BJ12 CJ02 CJ03  
 CJ24 DJ09 DJ16 EJ01 HJ05 HJ19 HJ20  
 5H050 AA02 BA17 CA02 CA07 CA17 CB11 DA10 DA13 EA01 EA02  
 FA02 FA17 GA02 GA03 GA24 HA05 HA17 HA19