

(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2015-115294
(P2015-115294A)

(43) 公開日 平成27年6月22日 (2015. 6. 22)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	5 G 3 0 1
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562	5 H 0 2 9
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	5 H 0 5 0
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/505	
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/525	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2013-258715 (P2013-258715)	(71) 出願人	390019839
(22) 出願日	平成25年12月13日 (2013. 12. 13)		三星電子株式会社
			S a m s u n g E l e c t r o n i c s
			C o . , L t d .
			大韓民国京畿道水原市靈通区三星路129
			129, S a m s u n g - r o , Y e o n
			g t o n g - g u , S u w o n - s i , G
			y e o n g g i - d o , R e p u b l i c
			o f K o r e a
		(74) 代理人	100093861
			弁理士 大賀 真司
		(74) 代理人	100129218
			弁理士 百本 宏之
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 全固体二次電池および全固体二次電池の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

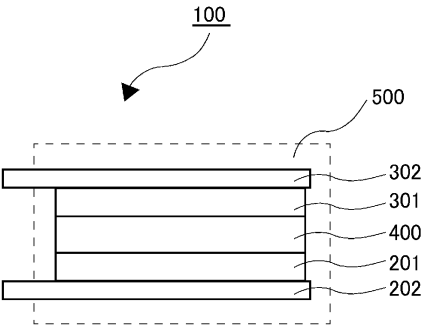
【課題】 全固体二次電池の外装体内における炭酸リチウム等の生成を抑制し、エネルギー密度が高い全固体二次電池を提供する。

【解決手段】 正極活物質として下記式(1)で表わされる遷移金属酸化物を含有する正極201と、負極301と、正極と負極との間に存在する固体電解質層400とを外装体500内に備え、前記外装体内の二酸化炭素と酸素との分圧の合計が200Pa以下である全固体二次電池100である。



[MはCo、Mn、Al及びMgからなる群から選ばれる1種以上の元素、x、y、zは、 $0.5 < x < 1.2$ と、 $0.5 < y$ と、 $0 < z$ と、 $z = 1 - y$ とをすべて満たす値]

【選択図】 図1

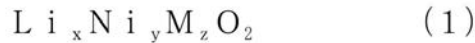


【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質として下記式（１）で表わされる遷移金属酸化物を含有する正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に存在する固体電解質層とを外装体内に備え、前記外装体内の二酸化炭素と酸素との分圧の合計が200 Pa以下である全固体二次電池。

【化 1】



（上記式（１）において、MはCo、Mn、AlおよびMgからなる群から選ばれる１種以上の元素である。x、y、zは、 $0.5 < x < 1.2$ と、 $0.5 < y$ と、 $0 < z$ と、 $z = 1 - y$ とをすべて満たす値である。）

10

【請求項 2】

前記外装体内の前記二酸化炭素および前記酸素を、不活性ガスで置換させた請求項 1 に記載の全固体二次電池。

【請求項 3】

前記不活性ガスが、ヘリウム、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンからなる群から選ばれる少なくとも１種以上の気体である請求項 1 または請求項 2 に記載の全固体二次電池。

【請求項 4】

前記固体電解質層を形成する固体電解質が、第一元素として硫黄（S）を含有し、第二元素としてリチウム（Li）を含有し、第三元素としてケイ素（Si）、ホウ素（B）、リン（P）からなる群から選ばれる少なくとも１種以上の元素とを含有する請求項 1 ないし請求項 3 のいずれかに記載の全固体二次電池。

20

【請求項 5】

正極活物質として式（１）で表わされる遷移金属酸化物を含む前記正極と、前記負極と、前記正極と前記負極との間に配置される固体電解質層とを外装体内に設置させてなる全固体二次電池の、前記外装体内に存在する二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程を含む全固体二次電池の製造方法。

【化 2】



（上記式（１）において、MはCo、Mn、AlおよびMgからなる群から選ばれる１種以上の元素である。x、y、zは、 $0.5 < x < 1.2$ と、 $0.5 < y$ と、 $0 < z$ と、 $z = 1 - y$ とをすべて満たす値である。）

30

【請求項 6】

前記工程が、前記全固体二次電池の前記外装体内の前記二酸化炭素と前記酸素との分圧の合計を200Pa以下になるまで減少させる工程である請求項 5 に記載の全固体二次電池の製造方法。

【請求項 7】

前記工程が、前記外装体内を真空排気することにより行われる請求項 5 または請求項 6 に記載の全固体二次電池の製造方法。

40

【請求項 8】

前記工程が、前記外装体内の前記二酸化炭素および前記酸素を不活性ガスで置換することにより行われる請求項 5 または請求項 6 に記載の全固体二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ニッケル含有遷移金属酸化物を正極活物質として用いる全固体二次電池に関する。

【背景技術】

50

【0002】

従来、層状岩塩構造を備える化合物を正極活物質として用いる全固体二次電池においては、二酸化炭素や酸素の存在雰囲気下で電池反応を行うと、正極活物質と固体電解質との界面で抵抗成分が生成され、電池の抵抗が上昇することが問題となっている。

【0003】

層状岩塩構造を備える正極活物質としてのニッケル酸リチウムは、その高い放電容量が注目される。しかしニッケル酸リチウムは化学的に不安定であるため、電池用途としては、多くの場合、ニッケルの一部を他の遷移金属に置換させて用いられる。かかる遷移金属酸化物は、一般に炭酸リチウムと水酸化リチウムと遷移金属源となる化合物とを反応させて合成できる。この合成方法では水酸化リチウムが過剰に添加されるため、生成物の表面に、未反応の水酸化リチウムが付着する。すなわち従来、正極活物質はその表面に水酸化リチウムが付着した状態で用いられる。

10

【0004】

全固体二次電池の電池構造内には二酸化炭素や酸素が存在する。そのため、正極活物質に付着する水酸化リチウムと二酸化炭素等とが反応することで、正極活物質表面に炭酸リチウムが生成される。炭酸リチウムは、正極活物質と固体電解質との間の界面の抵抗成分となり、二次電池の放電容量を抑制する。

【0005】

すなわち、ニッケル酸リチウムの一部を遷移金属で置換させた遷移金属酸化物は、安定かつ高容量を期待できる正極活物質材料であるが、固体電解質との間の界面で界面抵抗が生成されやすい。したがって、遷移金属酸化物を正極活物質として用いる場合、抵抗成分の生成量を抑制し、放電容量を向上させることが課題となる。

20

【0006】

上記の課題を解決するため、再生アルゴン雰囲気下で全固体二次電池を製造する方法が提案される（特許文献1）。しかし、再生アルゴン雰囲気下での製造は、設備投資費用が大きくなるため、大型のセルの製造や量産には適当でない。他に、ラミネートフィルムに真空密封させた固体電池素子が提案される（特許文献2）。しかし、高いエネルギーを得るためのコアとなる正極活物質の種類や表面状態は明らかにされておらず、工業的生産には困難が予想される。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平08-167425号公報

【特許文献2】特開2010-033937号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、電池構造内部の炭酸リチウム生成を抑制して、正極活物質が本来備える放電容量を電池性能に反映させることが求められる。本発明の課題は、炭酸リチウム生成の原因を排除してニッケル酸リチウムの正極活物質としての機能を向上させ、これにより高エネルギー密度を備える全固体二次電池を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明は、正極活物質として下記式（1）で表わされる遷移金属酸化物を含有する正極と、負極と、正極と負極との間に存在する固体電解質層とを外装体内に備え、前記外装体内の二酸化炭素と酸素との分圧の合計が200 Pa以下である全固体二次電池である。式（1）において、MはCo、Mn、AlおよびMgからなる群から選ばれる1種以上の元素である。x、y、zは、 $0.5 < x < 1.2$ と、 $0.5 < y$ と、 $0 < z$ と、 $z = 1 - y$ とをすべて満たす値である。

【化 1】



【0010】

これにより本発明は、充放電時の正極活物質表面での炭酸リチウムの生成を抑制することができ、電気抵抗が抑制される。

【0011】

本発明においては、外装体内の二酸化炭素および酸素を、不活性ガスで置換させて、二酸化炭素と酸素との分圧の合計を200Pa以下にすることができる。用いる不活性ガスとしては、不活性ガスが、ヘリウム、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の気体が好ましい。外装体内の二酸化炭素と酸素とを不活性ガスで置換する場合、二酸化炭素と酸素との分圧の合計の低下させるプロセスを簡略化する観点において有利である。

10

【0012】

本発明の固体電解質層を構成する固体電解質は、第一元素として硫黄（S）を含有し、第二元素としてリチウム（Li）を含有し、第三元素としてケイ素（Si）、ホウ素（B）、リン（P）からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の元素とを含有することが好ましい。上記の固体電解質はイオン伝導度が高いため、本発明のエネルギー密度の向上に寄与する。

【0013】

20

本発明は、正極活物質として式（1）で表わされる遷移金属酸化物を含む正極と、負極と、正極と負極との間に配置される固体電解質層とを外装体内に設置させてなる全固体二次電池の、外装体内に存在する二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程を含む全固体二次電池の製造方法を包含する。

【0014】

二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程は、全固体二次電池の外装体内の二酸化炭素と酸素との分圧の合計が200Pa以下になるまで行われる。これにより、全固体二次電池の電池構造内における二酸化炭素等の存在量を低減できる。その結果、抵抗成分となる炭酸リチウムの生成量を抑制できる。二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程は、外装体内を真空排気してもよく、或いは外装体内の二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程は、外装体内の二酸化炭素および酸素を不活性ガスで置換することにより行ってもよい。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明は、ニッケル酸リチウムを正極活物質として用いる全固体二次電池のエネルギー密度を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】本発明の全固体二次電池の例を示す平面概略図である。

【図 2】本発明の全固体二次電池の例を示す断面概略図である。

40

【図 3】本発明の全固体二次電池の電池反応後の外装体内の炭酸リチウムの存在量を測定した拡散反射法 I R スペクトルの測定結果である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

[全固体二次電池]

本発明の全固体二次電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に配置される固体電解質層とを外装体内に設置させた構造を備える。図 1 は、本発明の全固体二次電池の例の平面概略図であり、図 2 は本発明の全固体二次電池の例の断面概略図である。図 1 および図 2 において 100 は、全固体二次電池、201 は正極、202 は集電体、301 は負極、302 は集電体、400 は固体電解質層、500 は外装体である。

50

【0018】

〔正極〕

本発明を構成する正極は、少なくとも正極活物質と固体電解質と導電剤と結着剤とを含有する。正極活物質としては、下記式（1）で表される遷移金属酸化物が用いられる。下記式（1）において、MはCo、Mn、AlおよびMgからなる群から選ばれる1種以上の元素である。また、x、y、zは、 $0.5 < x < 1.2$ と、 $0.5 < y$ と、 $0 < z$ と、 $z = 1 - y$ とをすべて満たす値である。

【化2】



10

【0019】

上記の所定の遷移金属化合物は、層状岩塩型構造を有し、金属イオンの吸蔵および放出を可逆的に行うことができる。「層状」とは、シート状であることを意味する。「岩塩型構造」とは、結晶構造の一種である塩化ナトリウム型構造であって、陽イオンおよび陰イオンのそれぞれが形成する面心立方格子が、互いに単位格子の稜の $1/2$ だけずれた構造をいう。式（1）に示される成分比を備える遷移金属化合物は、イオン伝導性が高い。そのため、本発明の全固体二次電池の放電容量を向上させることができる。また該遷移金属化合物は、化学的に安定である。

【0020】

式（1）で表される遷移金属酸化物の具体例としては、リチウムニッケル複合酸化物（ LiNiO_2 ）、リチウムニッケルコバルト複合酸化物（ LiNiCoO_2 ）、リチウムニッケルコバルトマンガン複合酸化物（ LiNiCoMnO_2 ）、およびこれらの酸化物の金属の一部をマグネシウムあるいはアルミニウムで置換したものが挙げられる。好ましくは、 LiNiCoAlO_2 、 LiNiCoMnO_2 が用いられる。これらは、単独で用いてもよく併用してもよい。

20

【0021】

本発明の正極活物質は市販のものを用いてもよく、公知の合成方法により製造してもよい。例として、 LiNiCoAlO_2 を合成する場合、水酸化アルミニウムと、水酸化リチウムと炭酸リチウムと水酸化コバルトとを混合し、 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ で焼成して合成することができる。水酸化リチウムは揮発性が高いため、出発原料の混合時に過剰に添加される。焼成後、得られた生成物は、正極活物質として適切な粒子径になるまで粉碎される。本発明において、固体電解質との界面を大きく確保する観点から、正極活物質の粒子径は小さい方が好ましい。具体的な粒子径の範囲としては、 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ がより好ましい。

30

【0022】

上記に例示するように、本発明の正極活物質は、その合成時に炭酸リチウムが過剰に添加される結果、生成物に未反応の水酸化リチウムが付着しやすい。該水酸化リチウムは、充放電時に全固体二次電池の外装体内に存在する二酸化炭素や酸素と反応して抵抗成分を生成すると推察される。抵抗成分は、正極活物質と固体電解質との界面抵抗になって全固体二次電池の出力低下を招来する。そのため抵抗成分の生成量抑制が望まれる。本発明は、外装体内の二酸化炭素や酸素の量を所定の分圧になるまで低減させる。これにより上記抵抗成分の生成を抑制することができる。

40

【0023】

正極には正極活物質と固体電解質との界面の面積を大きく確保するため、正極に固体電解質を含有させることも好ましい。正極に含有させる固体電解質は、後に説明する固体電解質層を構成する固体電解質と同じものを用いてもよく、異なるものを用いてもよい。具体例については、固体電解質層の説明に記載する。

【0024】

正極に含有される導電剤としては、導電性向上に寄与する公知の材料を制限なく用いることができる。具体例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、グラファイト、天然黒鉛、人造黒鉛等が挙げられる。

50

【0025】

正極に含有される結着剤としては、分子量100～100000の炭化水素系高分子化合物が好ましく用いられる。分子量が100未満の化合物は結着性が弱いため、本発明に用いられる結着剤として適当でない。分子量が100000を超える化合物は、集電体上に正極を形成するときに調製する正極合剤の粘度を高くするため、正極スラリーの塗工性を低下させる。

【0026】

結着剤の例としては、スチレンブタジエンブロック重合体（SBS）、スチレンエチレンブタジエンスチレンブロック重合体（SEBS）、スチレンー（スチレンブタジエン）ー スチレンブロック重合体等のスチレン系熱可塑性エラストマー類、スチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、天然ゴム（NR）、イソプレングム（IR）、エチレンーブ
ロピレンー ジエン三元共重合体（EPDM）および、これらの部分水素化物や完全水素化物等を挙げられる。その他ポリスチレン、ポリオレフィン、オレフィン系熱可塑性エラストマー、ポリシクロオレフィン、シリコーン樹脂等が挙げられる。結着剤は一種用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

【0027】

本発明の正極の形成方法は限定されないが、好ましい方法として、スラリー状の正極合剤を集電体上に塗布後、乾燥させて溶媒を除去する方法がある。集電体は導電性材料であれば制限なく用いることができる。例としては、シート状またはフィルム状の銅、ニッケル、チタン、アルミニウム等が挙げられる。スラリー状の正極合剤の調製で用いられる溶媒としては、非極性溶媒が選択される。具体的にはトルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素やペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素が挙げられる。これにより正極合剤の性状をスラリー状に維持できる。

【0028】

正極100質量部における上記の成分の含有量について、正極活物質は、60～95質量部が好ましく、70～90質量部がより好ましい。固体電解質は、5～40質量部が好ましく、10～30質量部がより好ましい。上記の好ましい範囲内で各成分を含有させることにより、イオン伝導性が良好な正極を形成することができる。

【0029】

正極合剤の集電体への塗布は、ダイコーター、ドクターブレード等を用いることができる。集電体上に塗布された正極合剤は、熱処理し、溶媒を除去する。熱処理温度は、40～100℃が好ましく、熱処理時間は10～30分間が好ましい。

【0030】

[固体電解質層]

本発明の固体電解質層は、固体電解質に加え、結着剤や導電剤を含有させてもよい。結着剤や導電剤は、正極に含有させる結着剤や導電剤と同じものを用いることができる。

【0031】

本発明に用いられる固体電解質は、リン酸系固体電解質、硫化物系固体電解質等、従来公知の固体電解質を用いることができる。好ましくは、第一元素として硫黄（S）を含有し、第二元素としてリチウム（Li）を含有し、第三元素としてケイ素（Si）、ホウ素（B）、リン（P）からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の元素とを含有する、硫化物系固体電解質が用いられる。イオン伝導度を向上させるため、上記の元素に加え、ゲルマニウム（Ge）等を含有させることも好ましい。

【0032】

硫化物系固体電解質の具体例としては、 Li_3PS_4 、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 、 Li_4SiS_4 、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ 等が挙げられる。硫化物系固体電解質は、非晶質、結晶体、ガラス、ガラスセラミックスのいずれでもよいが、非晶質のものはイオン伝導度が高い傾向にあるため好ましく用いられる。本発明に用いられる硫化物系固体電解質のイオン伝導度は、好ましくは $10^{-2} \sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ である。イオン伝導度が 10^{-5} S/cm より低い固体電解質を用いる場合は、電池の充放電容量が著しく低下する。

【0033】

硫化物系固体電解質層の形成方法は限定されないが、スラリー状の固体電解質合剤をポリエチレンテレフタレートからなる支持体上に塗布後、乾燥させて溶媒を除去する方法が挙げられる。溶媒除去時の熱処理温度は、40～100℃が好ましく、熱処理時間は10～30分間が好ましい。得られた固体電解質層は支持体から剥離させて二次電池構造内に組み込まれる。他法としては、固体電解質粉末と結着剤の粉末とをボールミル等を用いて攪拌後加圧成形する方法がある。

【0034】

上記合剤には、固体電解質の他、結着剤や無機化合物が添加される。結着剤や無機化合物は、正極合剤に添加可能なものを同様に用いることができる。溶媒100質量部に対する固体電解質の添加量は90～99.9質量部が好ましく、95～99.5質量部がより好ましい。固体電解質合剤の塗布方法や乾燥方法は、正極合剤と同様である。

10

【0035】

固体電解質の製造方法としてはメカニカルミリング法（MM法）を適用できる。MM法は、反応器内に上記の出発原料とボールミル等を入れ強撹拌し、出発原料を微粒子化して混合させる方法である。その場合、出発原料としての Li_2S と P_2S_5 とを混合比として60：40～80：20の範囲内で混合させることが好ましい。 Li_2S の混合量が所定の範囲を超えて少ない場合は、全固体二次電池用途に適するイオン伝導度を得られない。

【0036】

支持体に塗布された固体電解質混合液は、熱処理を行い、溶媒を除去する。熱処理後の固体電解質混合液を真空乾燥させることで、本発明に用いる固体電解質層を得ることができる。真空乾燥は、好ましくは30～100℃、より好ましくは40～80℃で行われる。上記の固体電解質層は、支持体から剥離させて用いられる。その膜厚は、50～300 μmが好ましい。

20

【0037】

〔負極〕

本発明を構成する負極は、少なくとも負極活物質と結着剤とを含有し、固体電解質を含有させることも好ましい。固体電解質を含有させることにより、負極活物質と固体電解質との界面の面積を増大させることができ、イオンの伝導経路を多く確保できる。負極活物質としては、人造黒鉛、天然黒鉛、人造黒鉛と天然黒鉛の混合物、人造黒鉛を被覆させた天然黒鉛等が挙げられる。固体電解質は、公知の固体電解質を用いることができる。上記の固体電解質層に含有される固体電解質と同じものを用いてもよく、異なるものを用いてもよい。

30

【0038】

負極の形成方法は限定されないが、正極の形成方法と同様の方法を適用できる。すなわち負極活物質、結着剤、導電剤、固体電解質等を添加したスラリー状の合剤を調製し、該負極合剤を集電体上に塗布、乾燥させて形成することができる。負極100質量部における各成分の含有量について、負極活物質は、60～95質量部が好ましく、75～90質量部がより好ましい。固体電解質は、5～40質量部が好ましく、10～25質量部がより好ましい。上記の好ましい範囲内で各成分を含有させることにより、イオン伝導性が良好な負極を形成することができる。負極合剤の塗布方法や乾燥方法は正極合剤と同様である。

40

【0039】

〔全固体二次電池の製造方法〕

本発明の全固体二次電池の製造方法においては、まず、上記に説明した正極と負極との間に固体電解質層を配置させ、これを加圧成型してセルを組み立てる。該セルは外装体内に設置する。セル設置後、外装体内から二酸化炭素と酸素との分圧を減少させ、外装体を加熱圧着等により封止する。外装体としては、アルミニウム、ステンレス等のラミネートパック、円筒型や角型の金属製容器が好適である。

【0040】

〔二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程〕

本発明においては、本工程後の外装体内の二酸化炭素と酸素との分圧の合計が、200Pa

50

以下になるまで二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる。上記の分圧の合計値は、より好ましい分圧の合計値としては、20Pa以下であり、少ないほどよい。これにより全固体二次電池の充放電に際して外装体内で起こる水酸化リチウムと、二酸化炭素や酸素との反応による炭酸リチウムの生成を抑制できる。

【0041】

本発明は、正極活物質として所定の遷移金属酸化物を用いる。この遷移金属酸化物は、その出発原料である水酸化リチウムを付着させた状態で用いられる場合がある。しかし、本発明は、外装体内で二酸化炭素と酸素との分圧の合計が上記の所定の値に低減されるため、水酸化リチウムが付着する遷移金属酸化物を正極活物質として用いても、炭酸リチウムの生成量が少なくすみ、正極活物質と固体電解質との間の界面抵抗を低減できる。

10

【0042】

二酸化炭素と酸素との分圧を減少させる好ましい方法としては、外装体内を真空排気する、あるいは不活性ガスによる二酸化炭素や酸素の置換が挙げられる。真空排気する場合は、真空機を用いて行うことができる。真空排気後の外装体内に不活性ガスを導入してもよい。また、不活性雰囲気下でセル作製および外装体内へのセル設置を行えば、真空排気のプロセスを省略でき、製造コストを低減できる。不活性ガスとしては、ヘリウム、窒素、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンからなる群から選ばれる少なくとも1種以上の気体が好ましく用いられる。

【0043】

図3は、下記のセル構成を備えるセルをアルミニウムラミネートからなる外装体に封入した全固体二次電池の1サイクル後の外装体内の炭酸リチウムの拡散反射法IRスペクトルの測定結果である。図3において実線は、二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程を真空排気により行った場合を示す。破線は、二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程を、真空排気後アルゴンガスで置換させて行った場合を示す。一点鎖線は二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程を行わなかった場合を示す。二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程は、二酸化炭素と酸素との分圧の合計値が20Paになるまで行った。

20

【0044】

[セル構成]

(集電体) Al / (正極) $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}$ / (固体電解質層) $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ / (負極) 黒鉛 / (集電体) Cu

30

【0045】

[拡散反射法IRスペクトル測定方法]

全固体二次電池をアルゴンBOX内で解体し、削りだした正極活物質をサンプルホルダーに充填し、大気に触れないように真空引き用チャンバーを用いてJasco社製 FT/IR-6200に移し、拡散反射法IR測定を行った。

【0046】

図3に示されるように、二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程を行わない場合、 $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ の範囲内にピークが認められる。この測定結果から、外装体内に炭酸リチウムが顕著に存在することが読み取れる。一方、本発明所定の二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程を行う場合、上記の範囲内にピークは認められない。すなわち外装体内の炭酸リチウムの存在量が極めて少なく、正極活物質に付着する水酸化リチウムと二酸化炭素等との反応により生成した炭酸リチウムの生成量が抑制されたことが読み取れる。すなわち本発明は、外装体内の二酸化炭素および酸素の分圧を減少させることにより、炭酸リチウム生成反応を抑制し、正極活物質と固体電解質との界面における抵抗を低減することができる。

40

【実施例】

【0047】

本発明を実施例を用いて更に説明する。ただし、本発明は以下の実施例に限定されない。

50

【0048】

[実施例1]

(正極構造体の作製)

正極活物質としての三元系粉末と、硫化物系固体電解質としての $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (80:20モル%) 非晶質粉末と、正極導電性物質 (導電助剤) としての気相成長炭素繊維粉末とを60:35:5の質量%比で秤量し、自転公転ミキサを用いて混合した。

【0049】

この混合粉に、結着剤としてのSBRが溶解した脱水キシレン溶液をSBRが混合粉の総質量に対して5.0質量%となるように添加して1次混合液を生成した。さらに、この1次混合液に、粘度調整のための脱水キシレンを適量添加することで、2次混合液を生成した。さらに、混合粉の分散性を向上させるために、直径5mmのジルコニアボールを、空間、混合粉、ジルコニアボールがそれぞれ混練容器の全容積に対して1/3ずつを占めるように2次混合液に投入した。生成された3次混合液を自転公転ミキサに投入し、3000rpmで3分攪拌することで、正極合剤を生成した。

【0050】

正極集電体として厚さ15 μm のアルミ箔集電体を用意し、卓上スクリーン印刷機に正極集電体を載置し、150 μm のメタルマスクを用いて正極合剤をシート上に塗工した。その後、正極合剤が塗工されたシートを60℃のホットプレートで30分乾燥させた後、80℃で12時間真空乾燥させた。これにより、正極集電体上に正極を形成した。乾燥後の正極集電体及び正極の総厚さは165 μm 前後であった。

【0051】

正極集電体及び正極からなるシートをロールギャップ10 μm のロールプレス機を用いて圧延することで、正極構造体を生成した。正極構造体の厚みは120 μm 前後であった。

【0052】

[負極構造体の作製]

負極活物質としての黒鉛粉末 (80℃で24時間真空乾燥したもの) と、結着剤としてのPVdFとを95.0:5.0の質量%比で秤量した。そして、これらの材料と適量のNMPとを自転公転ミキサに投入し、3000rpmで3分攪拌した後、1分脱泡処理することで、負極塗工液を生成した。

【0053】

負極集電部材として厚さ16 μm の銅箔集電部材を用意し、ブレードを用いて銅箔集電部材上に負極塗工液を塗工した。銅箔集電部材上の負極塗工液の厚さ (ギャップ) は150 μm 前後であった。負極塗工液が塗工されたシートを、80℃に加熱された乾燥機内に収納し、15分乾燥した。さらに、乾燥後のシートを80℃で24時間真空乾燥を行った。これにより、負極構造体を生成した。正極構造体の厚みは140 μm 前後であった。

【0054】

[電解質層の作製]

硫化物系固体電解質としての $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (80:20モル%) 非晶質粉末に、SBRが溶解した脱水キシレン溶液をSBRが混合粉の総質量に対して2.0質量%となるように添加して1次混合液を生成した。さらに、この1次混合液に、粘度調整のための脱水キシレンを適量添加することで、2次混合液を生成した。さらに、混合粉の分散性を向上させるために、直径5mmのジルコニアボールを、空間、混合粉、ジルコニアボールがそれぞれ混練容器の全容積に対して1/3ずつを占めるように3次混合液に投入した。これにより生成された3次混合液を自転公転ミキサに投入し、3000rpmで3分攪拌することで、電解質層塗工液を生成した。

【0055】

卓上スクリーン印刷機に負極構造体を載置し、500 μm のメタルマスクを用いて電解質層塗工液を負極構造体上に塗工した。その後、電解質層塗工液が塗工されたシートを40℃のホットプレートで10分乾燥させた後、40℃で12時間真空乾燥させた。これにより、負極構造体上に電解質層を形成した。乾燥後の電解質層の総厚さは300 μm 前後であった。

【0056】

[全固体二次電池の組立て]

負極構造体及び固体電解質層シート及び正極構造体をそれぞれトムソン刃で打ちぬき、シートの電解質層と正極構造体の正極とをロールギャップ150 μm のロールプレス機を用いたドライラミネーション法により貼り合わせることで、固体電池の単セルを組み立てた。

【0057】

[全固体二次電池の封入]

組み立てた単セルを、端子を取り付けたアルミニウムラミネートフィルムに入れ、真空機で100Paまで真空排気してヒートシールを行いバックした。真空排気後の外装体内の酸素および二酸化炭素の分圧の合計値は、20Paであった。

10

【0058】

[固体電池内部の圧力測定]

固体電池をオイル中に浸し、アルミニウムラミネートフィルムを破断して、電池の中から出てくるガスの量を調べた。電池の内部体積と発生したガス量との比較から、電池内の圧力を求めた。

【0059】

[固体電池内部の雰囲気測定方法]

シリンジを用いて、アルミニウムラミネートフィルム内のガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いてガスの成分を測定し、電池内の酸素および二酸化炭素の割合を調べた。

20

【0060】

[固体電池内部の分圧]

上記で求めた、電池内部の圧力と、電池内の酸素および二酸化炭素の割合から、酸素および二酸化炭素の分圧を計算した。

【0061】

[実施例2-7、比較例1-11]

正極活物質を表1または表2に記載した物質とした他は、実施例1と同様にして正極構造体と負極構造体と固体電解質層とを作製し、アルミニウムラミネートフィルムの外装体に内包させた。その後、表1に記載した方法で二酸化炭素および酸素の分圧を減少させる工程を行いヒートシールを行いバックして、実施例2-7および比較例1-11とした。

30

【0062】

実施例1-7および比較例1-11について外装体内の雰囲気と単セル容量と放電容量維持率とを測定した。測定結果を表1および表2に示す。

【0063】

[単セル容量の評価方法]

単セルの容量(Ah)を東洋システム製充放電評価装置 T O S C A T - 3 1 0 0 により測定した。表1および表2においては、実施例1の容量値を100として実施例2-7および比較例1-11の容量値を指数化した。

【0064】

[放電容量維持率の算出方法]

室温で0.05Cの定電流充放電サイクル試験を実施した。1サイクル目の放電容量を比較した。また、1サイクル目の放電容量に対する50サイクル目の放電容量の減少率を放電容量の維持率として算出した。

40

【0065】

【表 1】

	正極活物質	二酸化炭素および酸素の分圧を 減少させる工程	外装体内の 雰囲気	酸素と二酸化炭素との 分圧の合計値 (Pa)	単セル容量	50サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例 1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	100Paまで真空排気	減圧空気	20	100	84
実施例 2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	100Paまで真空排気後、 高純度アルゴンガス充填	アルゴン	20	98	83
実施例 3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	100Paまで真空排気後、 高純度窒素ガス充填	窒素	20	96	81
実施例 4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	100Paまで真空排気後、 高純度ヘリウムガス充填	ヘリウム	20	96	84
実施例 5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	1000Paまで真空排気後、 高純度アルゴンガス充填	アルゴン	200	93	78
実施例 6	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	100Paまで真空排気	減圧空気	20	95	82
実施例 7	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	1000Paまで真空排気後、 高純度アルゴンガス充填	アルゴン	200	92	83

【0066】

10

20

30

40

【表 2】

	正極活物質	二酸化炭素および酸素の分圧を 減少させる工程	外装体内の 雰囲気	酸素と二酸化炭素との 分圧の合計値 (Pa)	単セル容量	50サイクル後の 容量維持率 (%)
比較例 1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2500Paまで真空排気	減圧空気	500	88	75
比較例 2	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	5000Paまで真空排気	減圧空気	1000	76	69
比較例 3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	10000Paまで真空排気	減圧空気	2000	74	65
比較例 4	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	本工程を行わなかった	空気	21000	73	58
比較例 5	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	100Paまで真空排気後、 乾燥空気充填	乾燥空気	21000	71	55
比較例 6	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	100Paまで真空排気後、 高純度二酸化炭素充填	二酸化炭素	101300	45	23
比較例 7	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	2500Pa まで真空排気	減圧空気	500	84	78
比較例 8	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	5000Pa まで真空排気	減圧空気	1000	76	72
比較例 9	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	本工程を行わなかった	空気	21000	66	50
比較例 10	LiCoO_2	100Paまで真空排気	減圧空気	20	62	77
比較例 11	LiCoO_2	本工程を行わなかった	空気	21000	56	72

【符号の説明】

10

20

30

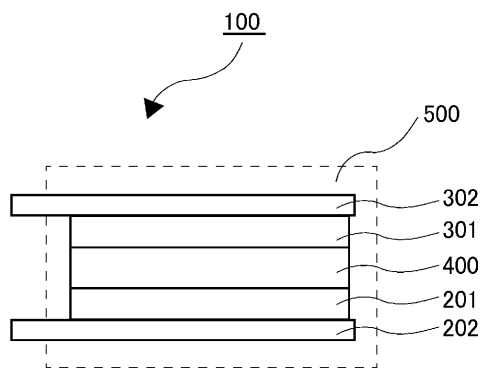
40

50

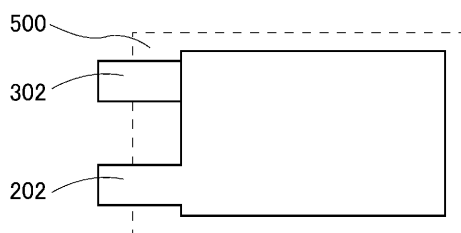
【 0 0 6 7 】

1 0 0 全固体二次電池
2 0 1 正極
2 0 2 集電体
3 0 1 負極
3 0 2 集電体
4 0 0 固体電解質層
5 0 0 外装体

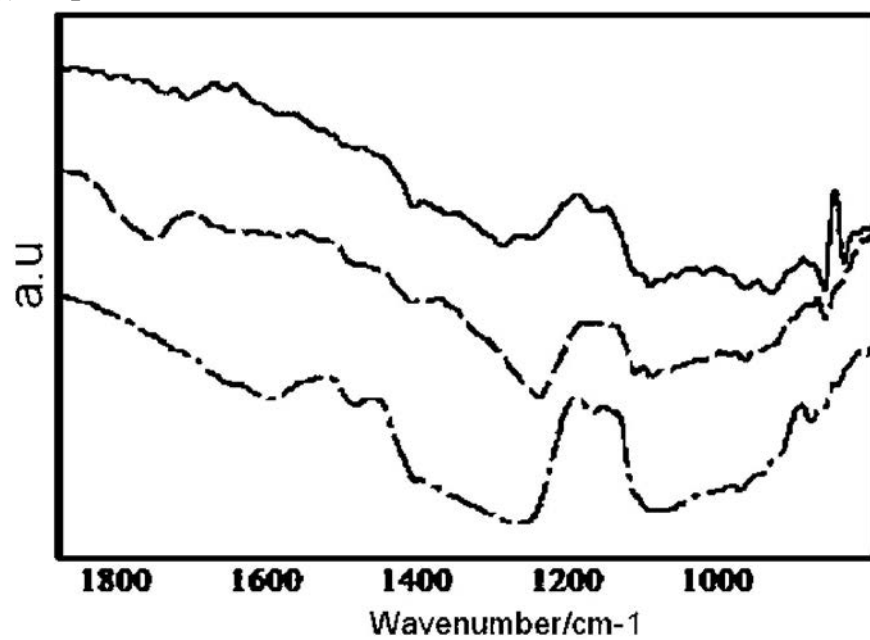
【 図 1 】



【 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 B 1/06 (2006.01) H 0 1 B 1/06 A

(72)発明者 藤木 聡
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内

(72)発明者 土屋 元
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内

(72)発明者 ヘイディ ビスバル
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内

(72)発明者 相原 雄一
神奈川県横浜市鶴見区菅沢町 2-7 株式会社サムスン日本研究所内

F ターム(参考) 5G301 CA01 CA02 CA04 CA05 CA16 CA19 CA30 CD01
5H029 AJ03 AK03 AL07 AM11 BJ12 CJ28 HJ02 HJ15
5H050 AA08 BA16 CA07 CA08 CA09 CB08 FA02 GA27 HA02 HA15