

(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2010-56070

(P2010-56070A)

(43) 公開日 平成22年3月11日 (2010.3.11)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 7	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 7	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-134620 (P2009-134620)	(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
(22) 出願日	平成21年6月4日 (2009.6.4)	(74) 代理人	100086759 弁理士 渡辺 喜平
(31) 優先権主張番号	特願2008-196018 (P2008-196018)	(74) 代理人	100112977 弁理士 田中 有子
(32) 優先日	平成20年7月30日 (2008.7.30)	(74) 代理人	100141944 弁理士 佐藤 猛
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	高橋 洋志 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	田村 裕之 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	小鹿 博道 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

最終頁に続く

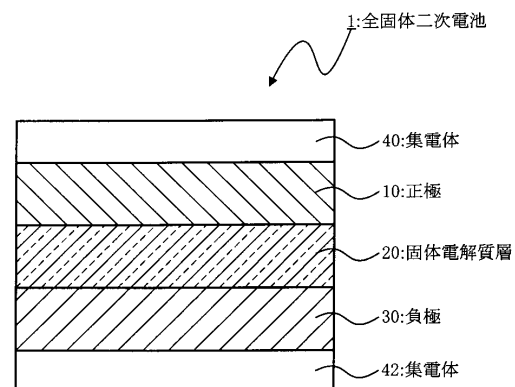
(54) 【発明の名称】 全固体二次電池及びそれを備えてなる装置

(57) 【要約】

【課題】高いパッケージ圧を維持しなくとも優れたサイクル特性を示す全固体二次電池を提供する。

【解決手段】正極、固体電解質層及び負極をこの順に積層して含み、常時積層方向に0.01MPa～10MPaの圧力が印加されている全固体二次電池であって、少なくとも1回以上、積層方向に5MPa以上、かつ前記常時積層方向に印加されている圧力より高い圧力を印加しながら充電及び/又は放電することにより得られる全固体二次電池。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極、固体電解質層及び負極をこの順に積層して含み、
常時積層方向に 0 . 0 1 M P a ~ 1 0 M P a の圧力が印加されている全固体二次電池であって、

少なくとも 1 回以上、積層方向に 5 M P a 以上、かつ前記常時積層方向に印加されている圧力より高い圧力を印加しながら充電及び / 又は放電することにより得られる全固体二次電池。

【請求項 2】

前記固体電解質層が、硫黄、リン及びリチウムを少なくとも含むリチウムイオン伝導性固体電解質からなる請求項 1 に記載の全固体二次電池。

10

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の全固体二次電池によって作動する装置。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、全固体二次電池に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年のビデオカメラ、携帯電話、ポータブルパソコン等の携帯機器の普及に伴い、二次電池の需要が高まっている。特に、負極活物質として炭素材料（カーボン系材料）を、正極活物質として LiMO_2 （M は Ni、Co 等）を、電解液として有機溶媒を使用した非水系リチウムイオン二次電池が開発され、注目されている。

20

【0003】

リチウムイオン二次電池の需要は増加しているが、用途が広がるにあたり、安全性の向上と高性能化が求められている。安全性を確保する方法としては、可燃性の有機液系電解質に代えて無機系固体電解質を用いることが提案されている。

【0004】

特許文献 1 は、容易にかしめができ、固体電解質層の全面に対して平準な加圧が可能であって、電池中央部での電池の膨れを抑制することができるイオン伝導性の高い全固体電池を開示している。しかし、この全固体二次電池は、常時高い圧力で加圧する必要があった。特許文献 1 のほか、圧力に着目した電池が開示されている（特許文献 2 ~ 4）。

30

【先行技術文献】**【特許文献】****【0005】**

【特許文献 1】特開 2008 - 103284 号公報

【特許文献 2】特開 2005 - 32632 号公報

【特許文献 3】特開 2003 - 59538 号公報

【特許文献 4】特開 2008 - 66137 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】**【0006】**

本発明は、高いパッケージ圧を維持しなくとも優れたサイクル特性を示す全固体二次電池、及びそれを用いた装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明によれば、以下の全固体二次電池、及びそれを用いた装置が提供される。

1 . 正極、固体電解質層及び負極をこの順に積層して含み、

常時積層方向に 0 . 0 1 M P a ~ 1 0 M P a の圧力が印加されている全固体二次電池であって、

50

少なくとも 1 回以上、積層方向に 5 MPa 以上、かつ前記常時積層方向に印加されている圧力より高い圧力を印加しながら充電及び / 又は放電することにより得られる全固体二次電池。

2 . 前記固体電解質層が、硫黄、リン及びリチウムを少なくとも含みリチウムイオン伝導性固体電解質からなる 1 に記載の全固体二次電池。

3 . 1 又は 2 に記載の全固体二次電池によって作動する装置。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、高いパッケージ圧を維持しなくとも優れたサイクル特性を示す全固体二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図 1】本発明の全固体二次電池の一実施形態を示す概略断面図である。

【図 2】実施例 1 の電池の 1 回目 ~ 10 回目の充放電と放電容量の関係を示す図である。

【図 3】比較例 1 の電池の 1 回目 ~ 10 回目の充放電と放電容量の関係を示す図である。

【図 4】実施例 2 ~ 4 の電池の 1 回目 ~ 6 回目の充放電と放電容量の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の全固体二次電池は、正極、固体電解質層及び負極をこの順に積層して含み、常時積層方向に 0 . 01 MPa ~ 10 MPa の圧力が印加されている全固体二次電池であって、少なくとも 1 回以上、積層方向に 5 MPa 以上、かつ前記常時積層方向に印加されている圧力より高い圧力を印加しながら充電及び / 又は放電することにより得られる。

尚、全固体二次電池の積層方向に常時印加されている圧力を、以下、パッケージ圧という場合がある。

【0011】

上述したように、本発明の全固体二次電池は、少なくとも 1 回以上、積層方向に 5 MPa 以上の圧力、かつパッケージ圧より高い圧力を印加しながら充電及び / 又は放電することにより得られる。

圧力を印加する方法としては、例えば一軸加圧により行うことができる。具体的には正極、固体電解質層及び負極がこの順に積層した積層体の正極及び負極の両側から加圧板を押し付けることにより行うことができる。一軸加圧のほか、静水圧プレス等の等方向的加圧手段によっても行うことができる。

上記加圧しながらの充電及び / 又は放電は、加熱しながら行ってもよい。

【0012】

印加する圧力は、好ましくは 5 MPa ~ 600 MPa であり、より好ましくは 5 MPa ~ 100 MPa である。尚、印加する圧力は 600 MPa 超でもよいが、生産効率が低下するおそれがある。また、5 MPa 未満では効果を十分に得られない場合がある。

【0013】

圧力印加時の充電は、一定の電流値で充電する定電流充電法、一定電圧で充電する低電圧充電法、又はこれら充電法を組み合わせた定電流定電圧充電法を用いて行うことができる。圧力印加時の放電方法も充電方法と同様である。

【0014】

圧力印加時の充電レート又は放電レートは、通常 0 . 05 ~ 10 mA / cm² であり、好ましくは 0 . 05 ~ 2 mA / cm² である。

上記充放電の回数は少なくとも 1 回以上であり、好ましくは 1 回 ~ 3 回の範囲である。

【0015】

本発明の全固体二次電池は、少なくとも 1 回以上、積層方向に 5 MPa 以上の圧力でかつパッケージ圧より高い圧力を印加しながら充電及び / 又は放電することにより、全固体二次電池のパッケージ圧力が 0 . 01 MPa ~ 10 MPa であっても高い電池性能を発揮

10

20

30

40

50

することができる。

【0016】

本発明の全固体二次電池は正極、固体電解質層及び負極をこの順に積層して含み、積層方向の圧力が0.01MPa～10MPaである。

図1は本発明に係る全固体二次電池の一実施形態を示す概略断面図である。

全固体二次電池1は、正極10及び負極30からなる一対の電極間に固体電解質層20が挟持されており、正極10及び負極30にはそれぞれ集電体40及び42が設けられている。

【0017】

固体電解質層20は、固体電解質からなる。用いる固体電解質は特に限定されない。例えばポリマー電解質や有機化合物、硫化物系や酸化物系の無機電解質化合物、又はこれらの有機化合物及び無機化合物の混合体からなる材料を用いることができる。好ましくは硫黄、リン及びリチウムを少なくとも含むリチウムイオン伝導性固体電解質を用いる。

10

【0018】

リチウムイオン伝導性無機固体電解質のうち、特に、硫化物系の無機固体電解質は、イオン伝導度が無機化合物より高いことが知られており、好適に特開平4-202024等に記載の無機固体電解質を使用できる。具体的には、 Li_2S と SiS_2 、 GeS_2 、 P_2S_5 、 B_2S_3 の組合せから成る無機固体電解質に、適宜、 Li_3PO_4 やハロゲン、ハロゲン化合物を添加した無機固体電解質を用いることができる。

【0019】

リチウムイオン伝導性が高いことから、硫化リチウムと五硫化二磷、又は硫化リチウムと単体燐及び単体硫黄、さらには硫化リチウム、五硫化二磷、単体燐及び/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電解質を使用することが好ましい。以下、好ましい固体電解質について説明する。

20

【0020】

リチウムイオン伝導性無機固体電解質は、硫化リチウムと、五硫化二磷(P_2S_5)及び/又は、単体燐及び単体硫黄から製造することができる。具体的には、これらの原料を溶融反応させた後、急冷することにより製造できる。また、これらの原料をメカニカルミリング法(以下、MM法と示すことがある。)により処理して得られる硫化物ガラス、あるいはこれを加熱処理したものである。

30

【0021】

硫化リチウムは、特に制限なく工業的に入手可能なものが使用できる。が、以下に説明するように高純度のものが好ましい。

硫化リチウムは、少なくとも硫黄酸化物のリチウム塩の総含有量が0.15質量%以下、好ましくは0.1質量%以下であり、かつN-メチルアミノ酪酸リチウムの含有量が0.15質量%以下、好ましくは0.1質量%以下である。硫黄酸化物のリチウム塩の総含有量が0.15質量%以下であると、後記する溶融急冷法やメカニカルミリング法で得られる固体電解質は、ガラス状電解質(完全非晶質)である。即ち、硫黄酸化物のリチウム塩の総含有量が0.15質量%を越えると、得られる電解質は、最初から結晶化物であり、この結晶化物のイオン伝導度は低い。さらに、この結晶化物について下記の熱処理を施しても結晶化物には変化がなく、高イオン伝導度のリチウムイオン伝導性無機固体電解質を得ることはできない。

40

【0022】

また、N-メチルアミノ酪酸リチウムの含有量が0.15質量%以下であると、N-メチルアミノ酪酸リチウムの劣化物がリチウム電池のサイクル性能を低下させることがない。

【0023】

このように、高イオン伝導性電解質を得るためには、不純物が低減された硫化リチウムを用いる必要がある。

【0024】

50

高イオン伝導性電解質の製造に用いられる硫化リチウムの製造法としては、少なくとも上記不純物を低減できる方法であれば特に制限はない。

例えば、次の方法で製造された硫化リチウムを精製することにより得ることもできる。

以下の製造法の中では、特に a 又は b の方法が好ましい。

a. 非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを 0 ~ 150 で反応させて水硫化リチウムを生成し、次いでこの反応液を 150 ~ 200 で脱硫化水素化する方法（特開平 7 - 330312 号公報）。

b. 非プロトン性有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを 150 ~ 200 で反応させ、直接硫化リチウムを生成する方法（特開平 7 - 330312 号公報）。

c. 水酸化リチウムとガス状硫黄源を 130 ~ 445 の温度で反応させる方法（特開平 9 - 283156 号公報）。

【0025】

上記のようにして得られた硫化リチウムの精製方法としては、特に制限はない。好ましい精製法としては、例えば、国際公開 WO 2005 / 40039 号等に記載の方法が挙げられる。

【0026】

具体的には、上記のようにして得られた硫化リチウムを、有機溶媒を用い、100 以上の温度で洗浄する。洗浄に用いる有機溶媒は、非プロトン性極性溶媒であることが好ましく、さらに、硫化リチウム製造に使用する非プロトン性有機溶媒と洗浄に用いる非プロトン性極性有機溶媒とが同一であることがより好ましい。

【0027】

洗浄に好ましく用いられる非プロトン性極性有機溶媒としては、例えば、アミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機硫黄化合物、環式有機リン化合物等の非プロトン性の極性有機化合物が挙げられ、単独溶媒、又は混合溶媒として好適に使用することができる。特に、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）は、良好な溶媒に選択される。

【0028】

洗浄に使用する有機溶媒の量は特に限定されず、また、洗浄の回数も特に限定されないが、2 回以上であることが好ましい。洗浄は、窒素、アルゴン等の不活性ガス下で行うことが好ましい。

【0029】

洗浄された硫化リチウムを、洗浄に使用した有機溶媒の沸点以上の温度で、窒素等の不活性ガス気流下、常圧又は減圧下で、5 分以上、好ましくは約 2 ~ 3 時間以上乾燥することにより、本発明で好適に用いられる硫化リチウムを得ることができる。

【0030】

P_2S_5 は、工業的に製造され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。尚、 P_2S_5 に代えて、相当するモル比の単体リン（P）及び単体硫黄（S）を用いることもできる。単体リン（P）及び単体硫黄（S）は、工業的に生産され、販売されているものであれば、特に限定なく使用することができる。

【0031】

本発明において、固体電解質としては、ガラス状固体電解質及び結晶成分を含有する固体電解質の両方が使用できる。必要とする特性に合わせて種類を選定すればよい。また、両方を使用してもよい。

【0032】

上記硫化リチウムと、五硫化二燐又は単体燐及び単体硫黄の混合モル比は、通常 50 : 50 ~ 80 : 20、好ましくは 60 : 40 ~ 75 : 25 である。

特に好ましくは、 $Li_2S : P_2S_5 = 68 : 32 \sim 74 : 26$ （モル比）程度である。

【0033】

ガラス状電解質である硫化物ガラスの製造方法としては、例えば、熔融急冷法やメカニカルミリング法が挙げられる。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

溶融急冷法による場合、 P_2S_5 と Li_2S を所定量乳鉢にて混合し、ペレット状にしたものをカーボンコートした石英管中に入れ真空封入する。所定の反応温度で反応させた後、水中に投入し急冷することにより、硫化物ガラスが得られる。

【 0 0 3 5 】

この際の反応温度は、好ましくは400 ~ 1000、より好ましくは、800 ~ 900である。また、反応時間は、好ましくは0.1時間 ~ 12時間、より好ましくは、1 ~ 12時間である。上記反応物の急冷温度は、通常10以下、好ましくは0以下であり、その冷却速度は1 ~ 10000 K / sec程度、好ましくは1 ~ 1000 K / secである。

10

【 0 0 3 6 】

Li_2S と P_2S_5 からなる無機固体電解質の製造方法としては、簡便な方法としてメカニカルミリング法が適用できる。より具体的には、 P_2S_5 と Li_2S を所定量乳鉢にて混合し、メカニカルミリング法にて所定時間反応させることにより、硫化物系固体電解質ガラスが得られる。

【 0 0 3 7 】

上記原料を用いたメカニカルミリング法は、室温で反応を行うことができる。MM法によれば、室温でガラス状電解質を製造できるため、原料の熱分解が起らず、仕込み組成のガラス状電解質を得ることができるという利点がある。また、MM法では、ガラス状電解質の製造と同時に、ガラス状電解質を微粉末化できるという利点もある。

20

【 0 0 3 8 】

MM法は種々の形式の粉砕法を用いることができるが、遊星型ボールミルを使用するのが特に好ましい。遊星型ボールミルは、ポットが自転回転しながら、台盤が公転回転し、非常に高い衝撃エネルギーを効率良く発生させることができ、製造に適している。

【 0 0 3 9 】

MM法の回転速度及び回転時間は特に限定されないが、回転速度が速いほど、ガラス状電解質の生成速度は速くなり、回転時間が長いほどガラス質状電解質への原料の転化率は高くなる。

【 0 0 4 0 】

このようにして得られた電解質は、ガラス状電解質であり、通常、イオン伝導度は $1.0 \times 10^{-5} \sim 8.0 \times 10^{-4}$ (S / cm)程度である。

30

【 0 0 4 1 】

MM法の条件としては、例えば、遊星型ボールミル機を使用した場合、回転速度を数十 ~ 数百回転 / 分とし、0.5時間 ~ 100時間処理すればよい。

【 0 0 4 2 】

以上、溶融急冷法及びMM法による硫化物ガラスの具体例を説明したが、温度条件や処理時間等の製造条件は、使用設備等に合わせて適宜調整することができる。

【 0 0 4 3 】

その後、得られた硫化物系固体電解質ガラスを所定の温度で熱処理することにより、結晶成分を含有する硫化物系固体電解質ガラスセラミックが生成する。

40

【 0 0 4 4 】

このような固体電解質を生成させる熱処理温度は、好ましくは190 ~ 340、より好ましくは、195 ~ 335、特に好ましくは、200 ~ 330である。190より低いと高イオン伝導性の結晶が得られにくい場合があり、340より高いとイオン伝導性の低い結晶が生じる恐れがある。

【 0 0 4 5 】

熱処理時間は、190以上220以下の温度の場合は、3 ~ 240時間が好ましく、特に4 ~ 230時間が好ましい。また、220より高く340以下の温度の場合は、0.1 ~ 240時間が好ましく、特に0.2 ~ 235時間が好ましく、さらに、0.3 ~ 230時間が好ましい。熱処理温度が220より高く340以下の場合において、

50

熱処理時間が 0.1 時間より短いと、高イオン伝導性の結晶が得られにくい場合があり、240 時間より長くと、イオン伝導性の低い結晶が生じるとなる恐れがある。

【0046】

このようにして得られた、結晶成分を含有する硫化物系固体電解質ガラスセラミックリチウムイオン伝導性無機固体電解質は、通常のイオン伝導度は、 $7.0 \times 10^{-4} \sim 5.0 \times 10^{-3}$ (S/cm) 程度である。

【0047】

このリチウムイオン伝導性無機固体電解質は、X線回折 (CuK α : $\lambda = 1.5418$) において、 $2\theta = 17.8 \pm 0.3 \text{ deg}$, $18.2 \pm 0.3 \text{ deg}$, $19.8 \pm 0.3 \text{ deg}$, $21.8 \pm 0.3 \text{ deg}$, $23.8 \pm 0.3 \text{ deg}$, $25.9 \pm 0.3 \text{ deg}$, $29.5 \pm 0.3 \text{ deg}$, $30.0 \pm 0.3 \text{ deg}$ に回折ピークを有する。このような結晶構造を有するは固体電解質が、極めて高いリチウムイオン伝導性を有する。

10

【0048】

固体電解質層 20 は上述の固体電解質を例えば、プラスト法やエアロゾルデポジション法にて成膜することで製造できる。また、コールドスプレー法、スパッタリング法、気相成長法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) 又は溶射法等でも固体電解質の成膜が可能である。

さらに、固体電解質と溶媒やバインダー (結着材や高分子化合物等) を混合した溶液を塗布、塗工した後、溶媒を除去し成膜化する方法もある。また、固体電解質自体や固体電解質とバインダー (結着材や高分子化合物等) や支持体 (固体電解質層の強度を補強させたり、固体電解質自体の短絡を防ぐための材料や化合物等) を混合・組合した電解質を加圧プレスすることで成膜することも可能である。

20

【0049】

固体電解質層の成膜に用いる溶媒は、固体電解質の性能に悪影響を与えないものであれば特に限定されないが、例えば非水系溶媒が挙げられる。

非水系溶媒としては、例えば、乾燥ヘプタン、トルエン、ヘキサン、テトラヒドロフラン (THF)、Nメチルピロリドン、アセトニトリル、及びジメトキシエタン、ジメチルカーボネート等の電解液に用いられる溶媒が挙げられ、好ましくは水分含有量が 100 ppm 以下、より好ましくは 50 ppm 以下の溶媒である。

【0050】

バインダーとしては、熱可塑性樹脂又は熱硬化性樹脂が使用できる。例えば、ポリシロキサン、ポリアルキレングリコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP)、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA)、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン共重合体、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体 (ETFE 樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン (PCTFE)、フッ化ビニリデン - ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - クロロトリフルオロエチレン共重合体 (ECTFE)、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - パーフルオロメチルビニルエーテル - テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン - アクリル酸共重合体又は前記材料の (Na $^{+}$) イオン架橋体、エチレン - メタクリル酸共重合体又は前記材料の (Na $^{+}$) イオン架橋体、エチレン - アクリル酸メチル共重合体又は前記材料の (Na $^{+}$) イオン架橋体を挙げることができる。

30

40

【0051】

正極 10 は、上述の固体電解質及び正極活物質を含む正極合材からなる。

正極活物質としては市販されているものを特に限定なく使用することができ、リチウムと遷移金属の複合酸化物等を好適に用いることができる。具体的には、以下に示す各材料

50

及び各元素の組成比が異なる類似の材料が使用でき、 LiCoO_2 、 LiNiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiNiMnCoO_2 、 LiFeMnO_2 、 Li_2PtO_3 、 LiMnNiO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiNiMnO_2 、 LiNiVO_4 、 LiCrMnO_4 、 LiFePO_4 、 $\text{LiFe}(\text{SO}_4)_3$ 、 LiCoVO_4 、 LiCoPO_4 、S等が挙げられる。粒径に関しても特に制限はないが、平均粒径が数 μm ～10 μm のものを好適に用いることができる。

【0052】

上記正極活物質と固体電解質を所定の割合で混合することにより正極合材が作製される。割合としては、正極活物質の固体重量% (wt%) として、20wt%～95wt%の割合で用いることができる。より好ましくは、50wt%～90wt%であり、さらに好適な割合は60wt%～80wt%である。混合する方法としては、乾燥粉末をメノウ乳鉢等で混ぜる方法の他、有機溶媒に直接加えて混合する方法等を用いることができる。

10

【0053】

正極の成膜方法としては、正極合材及び溶媒からなる混合液を塗布して形成する方法のほか、例えば、ブラスト法、エアロゾルデポジション法、コールドスプレー法、スパッタリング法、気相成長法、加圧プレス法又は溶射法等も用いることができる。このような方法により成膜することで、正極の空隙率をより小さくすることができ、電子伝導、電子授受及びイオン伝導を改善することができる。

【0054】

正極合材及び溶媒からなる混合液を塗布して正極を形成する場合において、混合液は、正極合材が溶媒に溶解しているのではない。正極合材の比重は、通常、溶媒の比重より大きいことから、上記混合液中で通常、沈殿しているが、正極を形成する際には攪拌等により正極合材を均一に分散させた混合液を用いると好ましい。

20

【0055】

混合液に用いる溶媒は、好ましくは正極合材との反応性が低い溶媒であるが、正極合材表面をコートする等して正極合材が溶媒と反応しないように処置することにより、正極合材との反応性が高い溶媒も用いることができる。

【0056】

上記溶媒は、好ましくは有機溶媒であり、より好ましくは炭化水素系有機溶媒であり、例えばヘキサン、ヘプタン、トルエン、キシレン、デカリン等である。

30

これら溶媒のうち、塗布後の乾燥工程を考慮すると、低沸点溶媒であるヘキサン、トルエン、キシレンが好ましいが、混合液の維持を考慮すると、蒸発速度の速い低沸点溶媒を用いることは困難であり、トルエン、キシレン等が好ましい。

【0057】

混合液に用いる溶媒は、好ましくは脱水処理して水分含有量を低くする。溶媒の水分含有量は、通常30ppm以下、好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは1.0ppm以下である。

【0058】

正極合材及び溶媒からなる混合液にバインダーをさらに添加してもよい。

上記バインダーは、正極合材との反応性が低ければ特に限定されないが、好ましくは熱可塑性樹脂及び熱硬化性樹脂であり、より好ましくはポリシロキサン、ポリアルキレングリコール、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、スチレンブタジエンゴム (SBR)、スチレンブタジエンゴム/カルボキシメチルセルロース (SBR/CMC)、ポリエチレンオキサイド (PEO)、分岐PEO、ポリフェニレンオキサイド (PPO)、PEO-PPO共重合体、分岐PEO-PPO共重合体、アルキルボラン含有ポリエーテルである。

40

尚、バインダーは、シート化容易性、界面抵抗の増加を防ぎ且つ充放電容量の低下を防ぐ観点から特に好ましくはSBR、ポリアルキレングリコールである。

【0059】

負極30は、上述の固体電解質及び負極活物質を含む負極合材からなり、正極10と同

50

様に作製できる。

負極活物質としては、市販されているものを特に限定なく使用することができ、炭素材料やSn金属、In金属等を好適に用いることができる。具体的には、天然黒鉛や各種グラファイト、Sn, Si, Al, Sb, Zn, Bi等の金属粉、 Sn_5Cu_6 , Sn_2Co , Sn_2Fe 、Ti-Sn、Ti-Si等の金属合金粉、酸化物($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_5/3\text{O}$)、窒化物(LiCoN)、その他アモルファス合金やメッキ合金が挙げられる。粒径に関しても特に制限はないが、平均粒径が数 μm ~80 μm のものを好適に用いることができる。

【0060】

上述の負極活物質と固体電解質を所定の割合で混合することにより負極合材を作製することができる。割合としては、負極活物質の固体重量%(wt%)として、30wt%~90wt%の割合で用いることができる。より好ましくは、40wt%~80wt%であり、さらに好適な割合は50wt%~80wt%である。混合する方法としては、乾燥粉末をメノウ乳鉢等で混ぜる方法の他、有機溶媒に直接加えて混合する方法等を用いることができる。

10

【0061】

集電体40, 42としては、銅、マグネシウム、ステンレス鋼、チタン、鉄、コバルト、ニッケル、亜鉛、アルミニウム、ゲルマニウム、インジウム、リチウム、又は、これらの合金等からなる板状体や箔状体等が使用できる。

集電体40, 42は、それぞれ、同一でも異なってもよい。

20

【0062】

全固体二次電池は、上述した電池用部材を貼り合せ、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】

【0063】

以下、本発明を実施例を基に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り、以下の実施例に限定されない。

30

【0064】

作製例

〔硫化リチウムの調製〕

硫化リチウムは、特開平7-330312号公報における第1の態様(2工程法)の方法に従って製造した。以下、具体的に説明する。

まず、攪拌翼のついた10リットルオートクレープに、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)3326.4g(33.6モル)、及び水酸化リチウム287.4g(12モル)を仕込み、300rpm、130℃に昇温した。昇温後、液中に硫化水素を3リットル/分の供給速度で2時間吹き込んだ。

40

【0065】

続いて、この反応液を窒素気流下(200cc/分)昇温し、反応した水酸化リチウムを脱硫化水素化し、硫化リチウムを得た。尚、昇温するにつれ、上記硫化水素と水酸化リチウムの反応により副生した水が蒸発を始めたが、この水はコンデンサにより凝縮して系外に抜き出した。水を系外に留去すると共に反応液の温度は上昇するが、180℃に達した時点で昇温を停止し、一定温度に保持した。水酸化リチウムの脱硫化水素反応が終了後(約80分)に反応を終了し、硫化リチウムを調製した。

【0066】

〔硫化リチウムの精製〕

調製した500mLのスラリー反応溶液(NMP-硫化リチウムスラリー)中のNMP

50

をデカンテーションした後、脱水したNMP 100 mLを加え、105℃で約1時間攪拌した。そのままの温度でNMPをデカンテーションした。さらにNMP 100 mLを加え、105℃で約1時間攪拌し、そのままの温度でNMPをデカンテーションし、同様の操作を合計4回繰り返した。デカンテーション終了後、窒素気流下230℃(NMPの沸点以上の温度)で硫化リチウムを常圧下で3時間乾燥した。

【0067】

得られた精製硫化リチウム中の不純物含有量を測定した。亜硫酸リチウム(Li_2SO_3)、硫酸リチウム(Li_2SO_4)、チオ硫酸リチウム($\text{Li}_2\text{S}_2\text{O}_3$)の各硫酸化物、及びN-メチルアミノ酪酸リチウム(LMAB)の含有量は、イオンクロマトグラフ法により定量した。

10

その結果、精製硫化リチウムの硫酸化物の総含有量は0.13質量%であり、LMABは0.07質量%であった。

【0068】

[硫化物系固体電解質の調製]

調製した平均粒径30 µm程度の精製硫化リチウム(Li_2S) 32.54 gと、平均粒径50 µm程度の P_2S_5 (アルドリッチ社製) 67.46 gを、10 mm φアルミナボール175個が入った500 mLアルミナ製容器に入れ密閉した。尚、上記計量及び密閉作業はすべてグローブボックス内で実施し、使用する器具類はすべて乾燥機で事前に水分除去した。

【0069】

20

密閉したアルミナ製容器を、遊星ボールミル(レッチェ社製PM400)にて、室温下、36時間メカニカルミリング処理することで、白黄色の固体電解質ガラス粒子を得た。このときの回収率は78%であった。

【0070】

得られた固体電解質ガラス粒子のX線回折測定($\text{Cu K}\alpha$: $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)を行った結果、原料 Li_2S のピークは観測されず、固体電解質ガラスに起因するハローパターンであった。

上記固体電解質ガラス粒子を、グローブボックス内Ar雰囲気下で、SUS製チューブに密閉し、300℃、2時間の加熱処理を施して固体電解質ガラスセラミック粒子(平均粒径14.52 µm)を得た。得られた固体電解質ガラスセラミック粒子のX線回折測定では、 $2\theta = 17.8^\circ$ 、 18.2° 、 19.8° 、 21.8° 、 23.8° 、 25.9° 、 29.5° 、 30.0° degにピークが観測された。

30

この固体電解質ガラスセラミック粒子の伝導度は、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

【0071】

[電池の作製]

得られた固体電解質ガラスセラミック粒子と正極活物質である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を重量比で30 wt%:70 wt%で混合して正極合材とした。

また、得られた固体電解質ガラスセラミック粒子と負極活物質である黒鉛粉末を重量比で40 wt%:60 wt%で混合して負極合材とした。

40

【0072】

作製した固体電解質ガラスセラミック粒子200 mgを直径15.5 mmの金属金型に投入して加圧成型した。この金属金型に上記正極合材100 mgを投入して再び加圧成型し、さらに正極合材と反対側から上記負極合材を62.4 mg投入して加圧成型し、最後に金属金型と同径の厚さ0.02 mmのチタン箔(集電体)で挟んで5層構造の電池とした。

【0073】

実施例1

作製例の電池を加圧板で挟み、ロードセルにより圧力をモニターしながら調整ねじにより調整して、25 MPaの圧力を印加した。この圧力を保ったまま0.2 mA/cm²の

50

電流密度で 4.2 V まで充電し、 0.2 mA/cm^2 の電流密度で 1.5 V まで放電した（１回目の充放電）。

尚、電池の充放電は 8CHANNEL POTENTIOSTAT / GALVANOSTAT MODEL PS-08（東方技研株式会社製）を用いて行った。

【0074】

充放電を行った後、電池をロードセルにより圧力をモニターしながら調整ねじにより調整して、電池にかかる圧力（パッケージ圧）を 2.5 MPa に調整した。この圧力を保ったまま 0.2 mA/cm^2 の電流密度で 4.2 V まで充電し、 0.2 mA/cm^2 の電流密度で 1.5 V まで放電した。この充放電を 9 回繰り返した（２回目～１０回目の充放電）。

10

図 2 に、電池の 1 回目～１０回目の充放電と放電容量の関係を示す。

【0075】

比較例 1

作製例の電池をロードセルにより圧力をモニターしながら調整ねじにより調整して、電池にかかる圧力（パッケージ圧）を 2.5 MPa に調整した。この圧力を保ったまま 0.2 mA/cm^2 の電流密度で 4.2 V まで充電し、 0.2 mA/cm^2 の電流密度で 1.5 V まで放電した。この充放電を 10 回繰り返した（１回目～１０回目の充放電）。

図 3 に、電池の 1 回目～１０回目の充放電と放電容量の関係を示す。

【0076】

実施例 2

１～３回目の充放電時の圧力を 2.2 MPa とし、パッケージ圧を 2.2 MPa とした他は実施例 1 と同様にして充放電を 6 回繰り返した。

図 4 に、電池の 1 回目～６回目の充放電と放電容量の関係を示す。

【0077】

実施例 3

１～３回目の充放電時の圧力を 1.3 MPa とした他は実施例 2 と同様にして充放電を 6 回繰り返した。

図 4 に、電池の 1 回目～６回目の充放電と放電容量の関係を示す。

【0078】

実施例 4

１～３回目の充放電時の圧力を 1.0 MPa とした他は実施例 2 と同様にして充放電を 6 回繰り返した。

図 4 に、電池の 1 回目～６回目の充放電と放電容量の関係を示す。

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明の全固体二次電池は、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。

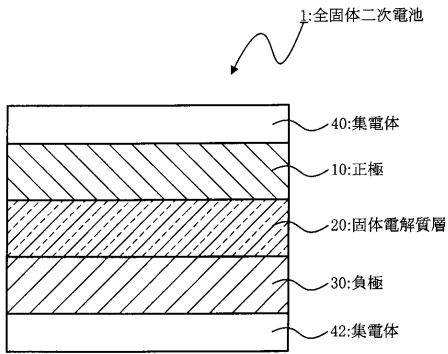
【符号の説明】

【0080】

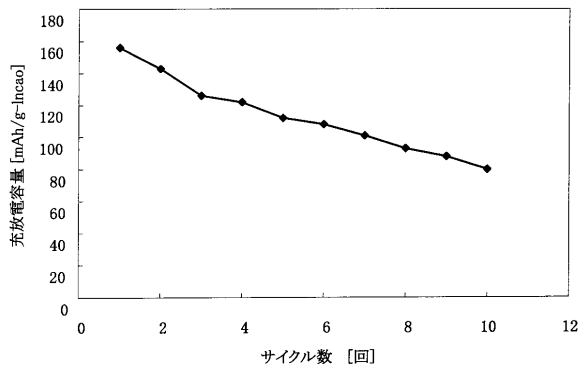
- 1 全固体二次電池
- 10 正極
- 20 固体電解質層
- 30 負極
- 40, 42 集電体

40

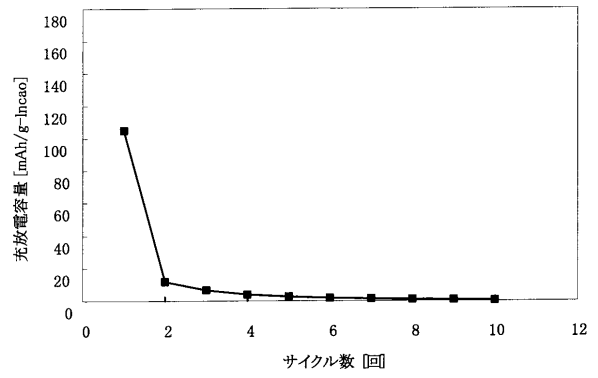
【図 1】



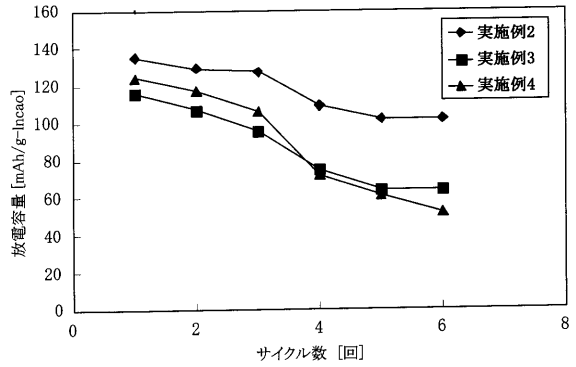
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK01 AK03 AL01 AL02 AL07 AL11 AM12 CJ03 CJ16
HJ15