

(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2014-192093

(P2014-192093A)

(43) 公開日 平成26年10月6日(2014.10.6)

(51) Int.Cl.

<b>H01M</b>	<b>4/134</b>	<b>(2010.01)</b>
<b>H01M</b>	<b>4/62</b>	<b>(2006.01)</b>
<b>H01M</b>	<b>4/38</b>	<b>(2006.01)</b>

F 1

H 01 M	4/134
H 01 M	4/62
H 01 M	4/38

テーマコード(参考)

5 H 05 O

Z

Z

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号

特願2013-68238 (P2013-68238)

(22) 出願日

平成25年3月28日 (2013. 3. 28)

(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

(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

(72) 発明者 小鹿 博道

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72) 発明者 橋口 弘幸

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】負極合材

## (57) 【要約】

【課題】エネルギー密度及びサイクル特性が高い全固体リチウム電池を得ることができる負極合材を提供する。

【解決手段】理論容量が $800\text{ mAh/g}$ 以上の負極活性物質微粒子と、電子伝導度が $1.0 \times 10^3\text{ S/cm}$ 以上の導電性微粒子と、無機固体電解質微粒子とを含み、負極活性物質微粒子及び導電性微粒子の重量比が、 $0.5$ 導電性微粒子/(負極活性物質微粒子+導電性微粒子)を満たす負極合材。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

理論容量が 800 mAh / g 以上の負極活物質微粒子と、  
電子伝導度が  $1.0 \times 10^3$  S / cm 以上の導電性微粒子と、  
無機固体電解質微粒子と、

を含み、

前記負極活物質微粒子及び前記導電性微粒子がそれぞれ独立に存在している状態であり

、前記負極活物質微粒子及び前記導電性微粒子の重量比が、下記関係を満たす負極合材。

$0.5$  導電性微粒子 / ( 負極活物質微粒子 + 導電性微粒子 )

10

## 【請求項 2】

前記負極活物質微粒子が、シリコン微粒子、スズ微粒子、シリコンを含む合金の微粒子、及びスズを含む合金の微粒子のいずれかである請求項 1 に記載の負極合材。

## 【請求項 3】

前記導電性微粒子が、カーボン微粒子である請求項 1 又は 2 に記載の負極合材。

## 【請求項 4】

前記導電性微粒子が、黒鉛微粒子である請求項 1 又は 2 に記載の負極合材。

## 【請求項 5】

前記無機固体電解質微粒子が、硫化物系固体電解質微粒子である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の負極合材。

20

## 【請求項 6】

前記無機固体電解質微粒子が、Li、P 及び S を含む硫化物系固体電解質である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の負極合材。

## 【請求項 7】

前記無機固体電解質微粒子が、下記式 (1) に示す組成を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質微粒子である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の負極合材。

$L_a M_b P_c S_d X_e \dots (1)$

( 式中、 L はアルカリ金属を示し、 M は B , Al , Si , Ge , As , Se , Sn , Sb , Te , Pb 及び Bi から選択される 1 以上の元素を示す。 )

X は I , Cl , Br 及び F から選択される 1 以上のハロゲン元素を示す。

30

a ~ e は、それぞれ  $0 < a \leq 12$  、  $0 \leq b \leq 0.2$  、  $c = 1$  、  $0 < d \leq 9$  、  $0 < e \leq 9$  を満たす。 )

## 【請求項 8】

前記負極活物質微粒子、導電性微粒子及び無機固体電解質微粒子の重量比が、( 負極活物質 + 導電性微粒子 ) : 無機固体電解質微粒子 = 95 : 5 ~ 30 : 70 を満たす請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の負極合材。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の負極合材を含む電池。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、負極合材に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

現行のリチウムイオン電池には、電解質として有機系電解液が主に用いられている。

有機系電解液は高いイオン伝導度を示すものの、電解液が液体でかつ可燃性であることから、電池として用いた場合に、漏洩、発火等の危険性が懸念されている。この問題を解決する次世代リチウムイオン電池として、より安全性の高い硫化物系固体電解質を使用した全固体リチウムイオン電池が開発された（特許文献 1）。

50

## 【0003】

電気自動車用途等の電池では、高いエネルギー密度を有することが求められる。シリコンは高い理論容量を有し、負極活物質にシリコン系負極活物質を用いた電池の開示があるものの（特許文献2、4）、サイクル特性が十分ではなかった。また、コーティングされたシリコン系負極活物質を用いた電池の開示もあるが（特許文献3）、製造工程が簡易ではなかった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2005-228570号公報

10

【特許文献2】特開2010-003679号公報

【特許文献3】特開2012-146479号公報

【特許文献4】特開2003-331828号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の目的は、エネルギー密度及びサイクル特性が高い全固体リチウム電池を得ることができる負極合材を提供することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

20

本発明者らは鋭意研究した結果、特定の物性を有する負極活物質、特定の物性を有する導電性微粒子を含む負極合材であって、これら負極活物質及び導電性微粒子の重量比が特定の範囲にあるときに、サイクル特性が極めて高く、かつ負極活物質微粒子に起因する高いエネルギー密度を実現できることを見出し、本発明を完成させた。

## 【0007】

本発明によれば、以下の負極合材等が提供される。

30

1. 理論容量が800mAh/g以上の負極活物質微粒子と、  
電子伝導度が $1.0 \times 10^3$ S/cm以上の導電性微粒子と、  
無機固体電解質微粒子と、

を含み、

前記負極活物質微粒子及び前記導電性微粒子がそれぞれ独立に存在している状態であり、

前記負極活物質微粒子及び前記導電性微粒子の重量比が、下記関係を満たす負極合材。

0.5 導電性微粒子 / ( 負極活物質微粒子 + 導電性微粒子 )

2. 前記負極活物質微粒子が、シリコン微粒子、スズ微粒子、シリコンを含む合金の微粒子、及びスズを含む合金の微粒子のいずれかである1に記載の負極合材。

3. 前記導電性微粒子が、カーボン微粒子である1又は2に記載の負極合材。

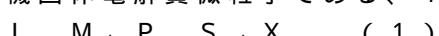
4. 前記導電性微粒子が、黒鉛微粒子である1又は2に記載の負極合材。

5. 前記無機固体電解質微粒子が、硫化物系固体電解質微粒子である1~4のいずれかに記載の負極合材。

40

6. 前記無機固体電解質微粒子が、Li、P及びSを含む硫化物系固体電解質である1~5のいずれかに記載の負極合材。

7. 前記無機固体電解質微粒子が、下記式(1)に示す組成を満たすリチウムイオン伝導性無機固体電解質微粒子である、1~6のいずれかに記載の負極合材。



(式中、Lはアルカリ金属を示し、MはB, Al, Si, Ge, As, Se, Sn, Sb, Te, Pb及びBiから選択される1以上の元素を示す。)

XはI, Cl, Br及びFから選択される1以上のハロゲン元素を示す。

a~eは、それぞれ $0 < a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ 、 $c = 1$ 、 $0 < d \leq 9$ 、 $0 < e \leq 9$ を満たす。)

50

8. 前記負極活物質微粒子、導電性微粒子及び無機固体電解質微粒子の重量比が、（負極活物質 + 導電性微粒子）：無機固体電解質微粒子 = 95 : 5 ~ 30 : 70 を満たす 1 ~ 7 のいずれかに記載の負極合材。

9. 1 ~ 8 のいずれかに記載の負極合材を含む電池。

#### 【発明の効果】

#### 【0008】

本発明によれば、エネルギー密度及びサイクル特性が高い全固体リチウム電池を得ることができる負極合材が提供できる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0009】

本発明の負極合材は、理論容量が 800 mAh / g 以上の負極活物質微粒子と、電子伝導度が  $1.0 \times 10^3$  S / cm 以上の導電性微粒子と、無機固体電解質微粒子とを含む混合粉末であり、負極活物質微粒子及び導電性微粒子の重量比が、下記関係を満たす。

0.5 導電性微粒子 / (負極活物質微粒子 + 導電性微粒子)

10

#### 【0010】

以下、本発明の負極合材を構成する各材料について以下説明する。

#### 【負極活物質微粒子】

本発明の負極合材を構成する負極活物質は、理論容量が 800 mAh / g 以上であり、好ましくは 950 mAh / g 以上であり、さらに好ましくは 1500 mAh / g 以上である。

20

負極活物質の理論容量が 800 mAh / g 以上であることにより、エネルギー密度が大きな負極合材を得ることができ、負極活物質の理論容量が 950 mAh / g 以上であることにより、さらに大きいエネルギー密度を有する負極合材を得ることができる。

#### 【0011】

負極活物質は、リチウムイオンの挿入脱離が可能な金属単体又は合金であればよく、電池分野で公知の負極活物質を使用できる。

上記理論容量を満たす負極活物質の具体例としては、シリコン（ケイ素）、スズ、アルミニウム等の金属単体、これら金属を含む合金、並びにこれら金属に他の元素又は化合物と組合せた合金が挙げられる。

負極活物質は、より好ましくはシリコン単体、スズ単体、及びこれら金属を含む合金であり、さらに好ましくはシリコン単体、及びシリコンを含む合金である。

30

負極活物質が合金である場合、例えば他の元素としてリチウムを含んでもよい。

#### 【0012】

尚、負極活物質粒子は、粒状であれば粒径等は特に限定されないが、好ましくは平均粒径が 0.01 μm 以上 200 μm 以下であり、より好ましくは 0.05 μm 以上 100 μm 以下であり、さらに好ましくは 0.1 μm 以上 70 μm 以下である。

平均粒径が 0.01 μm 以上であれば、負極活物質の製造が容易になる。平均粒径が 200 μm 以下であれば、十分にサイクル特性が高い負極合材を製造することが可能になる。平均粒径は、レーザー回折式粒度分布測定法により求める。

#### 【0013】

#### 【導電性微粒子】

本発明の負極合材を構成する導電性微粒子は、電子伝導度が  $1.0 \times 10^3$  S / m 以上であり、好ましくは  $1.0 \times 10^4$  S / m 以上であり、より好ましくは  $1.0 \times 10^5$  S / m 以上である。

40

導電性物質の導電性が高いほど、本発明の負極合材を用いて製造した電池の出力密度を向上させることができるとともに、エネルギー密度も高めることができる。

#### 【0014】

上記電子伝導度を満たす導電性物質としては、例えば、カーボン、金属粉末、金属化合物等が挙げられ、好ましくはカーボンである。カーボンは、電気伝導性が高く、比重が小さいために、質量当りの出力密度が高くエネルギー密度も高い電池を得ることができる。

50

導電性物質であるカーボンは、グラファイト、ハードカーボン、ソフトカーボン、アモルファス炭素、アセチレンブラック、ケッテンブラック、フラーイン、カーボンナノチューブ等を含み、これらのうち、グラファイトは、電気伝導性が高く、かつグラファイト自体も負極活物質として機能することから出力密度とエネルギー密度の両方が高い電池を製造することが可能であるため、より好ましい。

## 【0015】

## [無機固体電解質微粒子]

本発明の負極合材を構成する無機固体電解質微粒子の無機固体電解質は、例えば酸化物系固体電解質又は硫化物系固体電解質である。

## (1) 酸化物系固体電解質

酸化物系固体電解質には、LiN、LiSiCON類、Thio-LiSiCON類、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 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 $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ；これらを結晶化した電解質等が挙げられる。

## 【0016】

## (2) 硫化物系固体電解質

硫化物系固体電解質としては、Li、P及びSを含む硫化物系固体電解質が好ましい。Li、P及びSを含む硫化物系固体電解質としては、少なくとも $\text{Li}_2\text{S}$ を原料とする硫化物系固体電解質がさらに好ましい。

$\text{Li}_2\text{S}$ を原料とする硫化物系固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}$ とその他硫化物を原料とする硫化物系固体電解質がより好ましい。 $\text{Li}_2\text{S}$ とその他硫化物を原料とする硫化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}$ とその他硫化物のモル比が、50：50～95：5であるものが挙げられる。

## 【0017】

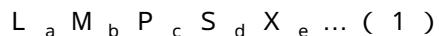
また、 $\text{Li}_2\text{S}$ とその他硫化物を原料とする硫化物系固体電解質としては、少なくとも $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ を原料とする硫化物系固体電解質が好ましい。少なくとも $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ を原料とする硫化物系固体電解質としては、例えば、硫化物系固体電解質に含まれるLi、P及びSを、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ の比に換算すると、モル比が $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 60 : 40 \sim 80 : 20$ 、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 65 : 35 \sim 78 : 22$ となる硫化物系固体電解質が挙げられる。

## 【0018】

また、少なくとも $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ を原料とする硫化物系固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ を原料とする硫化物系固体電解質が好ましい。 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ を原料とする硫化物系固体電解質としては、例えば、硫化物系固体電解質に含まれるLi、P及びSを、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ の比に換算すると、モル比が $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 60 : 40 \sim 80 : 20$ 、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 65 : 35 \sim 78 : 22$ となる硫化物系固体電解質が挙げられる。

## 【0019】

硫化物系固体電解質は、例えば、下記式(1)で示す組成を有するものが挙げられる。



(式中、Lはアルカリ金属を示し、MはB、Al、Si、Ge、As、Se、Sn、Sb、Te、Pb及びBiから選択される1以上の元素を示し、XはI、Cl、Br及びFから選択される1以上のハロゲン元素を示す。

a～eは、それぞれ下記式を満たす。

$$0 < a \leq 12, 0 \leq b \leq 2, c = 1, 0 < d \leq 9, 0 < e \leq 9$$

## 【0020】

各元素の組成比は、下記するように、硫化物系固体電解質を製造する際の原料化合物の配合量を調整することにより制御できる。

## 【0021】

本発明の固体電解質ガラスは、例えば、下記の原料(A)、(B)及び(C)を用いて合成できる。

10

20

30

40

50

(A) アルカリ金属硫化物

(B)  $M'_{m}S_n$  で表される化合物

(C)  $M''_wX_y$  で表される化合物

(式中、 $M'$  は  $B$ ,  $Al$ ,  $Si$ ,  $P$ ,  $Ge$ ,  $M''$  は  $Li$ ,  $Na$ ,  $B$ ,  $Al$ ,  $Si$ ,  $P$ ,  $S$ ,  $Ge$ ,  $As$ ,  $Se$ ,  $Sn$ ,  $Sb$ ,  $Te$ ,  $Pb$  又は  $Bi$  を示し、 $X$  は  $F$ ,  $Cl$ ,  $Br$  又は  $I$  を示す。 $w$  は 1 ~ 2 の整数を示し、 $m$ ,  $n$ ,  $y$  は 1 ~ 10 の整数を示す。)

#### 【0022】

原料 (A) としては、 $Li_2S$  (硫化リチウム)、 $Na_2S$  (硫化ナトリウム) が挙げられる。なかでも硫化リチウムが好ましい。好ましい硫化リチウムの詳細は後述する。

#### 【0023】

原料 (B) としては、 $P_2S_3$  (三硫化二リン)、 $P_2S_5$  (五硫化二リン)、 $SiS_2$  (硫化珪素)、 $Al_2S_3$  (硫化アルミニウム)、 $GeS_2$  (硫化ゲルマニウム)、 $B_2S_3$  (三硫化二砒素) 等を用いることができる。好ましくは  $P_2S_5$  である。尚、原料 (B) は 2 種以上混合して使用してもよい。

#### 【0024】

ハロゲン元素を含む化合物 (C) としては、 $LiF$ ,  $LiCl$ ,  $LiBr$ ,  $LiI$ ,  $BCl_3$ ,  $BBr_3$ ,  $BI_3$ ,  $AlF_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $AlI_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $SiF_4$ ,  $SiCl_4$ ,  $SiCl_3$ ,  $Si_2Cl_6$ ,  $SiBr_4$ ,  $SiBrCl_3$ ,  $SiBr_2Cl_2$ ,  $SiI_4$ ,  $PF_3$ ,  $PF_5$ ,  $PCl_3$ ,  $PCl_5$ ,  $PBr_3$ ,  $PI_3$ ,  $P_2Cl_4$ ,  $P_2I_4$ ,  $SF_2$ ,  $SF_4$ ,  $SF_6$ ,  $S_2F_{10}$ ,  $SCl_2$ ,  $S_2Cl_2$ ,  $S_2Br_2$ ,  $GeF_4$ ,  $GeCl_4$ ,  $GeBr_4$ ,  $GeI_4$ ,  $GeF_2$ ,  $GeCl_2$ ,  $GeBr_2$ ,  $GeI_2$ ,  $AsF_3$ ,  $AsCl_3$ ,  $AsBr_3$ ,  $AsI_3$ ,  $AsF_5$ ,  $SeF_4$ ,  $SeF_6$ ,  $SeCl_2$ ,  $SeCl_4$ ,  $Se_2Br_2$ ,  $SeBr_4$ ,  $SnF_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $SnBr_4$ ,  $SnI_4$ ,  $SnF_2$ ,  $SnCl_2$ ,  $SnBr_2$ ,  $SnI_2$ ,  $SbF_3$ ,  $SbCl_3$ ,  $SbBr_3$ ,  $SbI_3$ ,  $SbF_5$ ,  $SbCl_5$ ,  $PbF_4$ ,  $PbCl_4$ ,  $PbF_2$ ,  $PbCl_2$ ,  $PbBr_2$ ,  $PbI_2$ ,  $BiF_3$ ,  $BiCl_3$ ,  $BiBr_3$ ,  $BiI_3$ ,  $TeF_4$ ,  $Te_2F_{10}$ ,  $TeF_6$ ,  $TeCl_2$ ,  $TeCl_4$ ,  $TeBr_2$ ,  $TeBr_4$ ,  $TeI_4$ ,  $NaI$ ,  $NaF$ ,  $NaCl$ ,  $NaBr$  等が挙げられる。好ましくは  $M''$  がリチウム又はリンである化合物である。さらに好ましくは  $LiCl$ ,  $LiBr$ ,  $LiI$ ,  $PCl_5$ ,  $PCl_3$ ,  $PBr_5$  及び  $PBr_3$  であり、より好ましくは  $LiCl$ ,  $LiBr$ ,  $LiI$  及び  $PBr_3$  である。

#### 【0025】

その他、硫化物系固体電解質の原料として、 $Li_4SiO_4$  (オルト珪酸リチウム)、単体リン ( $P$ )、単体の硫黄 ( $S$ )、シリコン ( $Si$ )、 $Li_3PO_4$  (磷酸リチウム)、 $Li_4GeO_4$  (ゲルマン酸リチウム)、 $LiBO_2$  (メタホウ酸リチウム)、 $LiAlO_3$  (リチウムアルミネート) 等を用いることができる。

#### 【0026】

硫化物系固体電解質は、非晶質 (ガラス) であっても結晶化 (ガラスセラミックス) していくてもよく、一部のみ結晶化していくてもよい。

ここで、結晶化させると非晶質よりもイオン伝導度が高くなる場合があり、その場合には結晶化させることが好ましい。

#### 【0027】

硫化物系固体電解質の結晶構造として、例えば、特開 2002-109955 に開示されている  $Li_7PS_6$  構造、 $Li_4P_2S_6$  構造、 $Li_3PS_4$  構造、 $Li_4SiS_4$  構造、 $Li_2SiS_3$  構造、特開 2005-228570 及び WO 2007/066539 に開示されている  $Li_7P_3S_{11}$  構造が好ましく、これら結晶構造であれば、非晶体よりイオン伝導度を高めることができる。

ここで、硫化物系固体電解質の結晶化された部分は、1 つの結晶構造のみからなっていてもよく、複数の結晶構造を有していてもよい。

#### 【0028】

10

20

30

40

50

イオン伝導度が高い硫化物系固体電解質の結晶構造の具体例としては  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  が挙げられる。

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  構造は、X線回折(CuK $\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$ )において、 $2\theta = 17.8 \pm 0.3^\circ$ ,  $18.2 \pm 0.3^\circ$ ,  $19.8 \pm 0.3^\circ$ ,  $21.8 \pm 0.3^\circ$ ,  $23.8 \pm 0.3^\circ$ ,  $25.9 \pm 0.3^\circ$ ,  $29.5 \pm 0.3^\circ$ ,  $30.0 \pm 0.3^\circ$  に回折ピークを有する。

#### 【0029】

硫化物系固体電解質の結晶化度(非晶体よりイオン伝導度が高い結晶構造の結晶化度)は、50%以上が好ましく、より好ましくは60%以上である。

硫化物系固体電解質の結晶化度が50%未満の場合は、結晶化によってイオン伝導度を高くするという効果が少なくなるためである。 10

上記結晶化度は、NMRスペクトル装置を用いることにより測定できる。具体的には、硫化物系固体電解質の固体 $^{31}\text{P}$ -NMRスペクトルを測定し、得られたスペクトルについて、70-120 ppmに観測される共鳴線を、非線形最少二乗法を用いたガウス曲線に分離し、各曲線の面積比を求めることにより測定できる。

#### 【0030】

硫化物系固体電解質は、以下の方法により製造することができる。

#### 【0031】

以下、硫化物系固体電解質の原料として、 $\text{Li}_2\text{S}$ (硫化リチウム)、 $\text{P}_2\text{S}_5$ (五硫化二リン)を用いた硫化物系固体電解質について説明する。 20

#### 【0032】

硫化リチウムは、例えば、特開平7-330312号公報、特開平9-283156号公報、特開2010-163356号公報、特開2011-084438号公報に記載の方法により製造することができる。

特開2010-163356号公報では、炭化水素系有機溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを70~300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脱硫化水素化することにより硫化リチウムを合成する。また、特開2011-084438号公報では、水溶媒中で水酸化リチウムと硫化水素とを10~100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脱硫化水素化することにより硫化リチウムを合成する。 30

#### 【0033】

硫化物系固体電解質の製造に用いる硫化リチウムは、特に制限ないが、高純度のものが好ましい。

硫化リチウムは、硫黄酸化物のリチウム塩の総含有量が0.15質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1質量%以下であり、かつN-メチルアミノ酷酸リチウムの含有量が0.15質量%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1質量%以下である。

#### 【0034】

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、溶融急冷法やメカニカルミリング法で得られる硫化物系固体電解質は、ガラス状の硫化物系固体電解質(完全非晶質)となる。一方、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、最初から結晶化物となるおそれがあり、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、高イオン伝導度の硫化物系固体電解質を得ることができないおそれがある。また、N-メチルアミノ酷酸リチウムの含有量が0.15質量%以下であると、N-メチルアミノ酷酸リチウムの劣化物がリチウムイオン電池のサイクル性能を低下させることがない。

このように不純物が低減された硫化リチウムを用いると、高いイオン伝導度を有する硫化物系固体電解質が得られる。

#### 【0035】

特開平7-330312号及び特開平9-283156号に記載の硫化リチウムは、硫

10

20

30

40

50

黄酸化物のリチウム塩等を含むため、精製することが好ましい。

硫化リチウムを精製する場合、好ましい精製法としては、例えば国際公開WO 2005 / 40039号に記載された精製法等が挙げられる。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ことで精製する。

尚、特開2010-163356に記載の硫化リチウムの製法で製造した硫化リチウムは、硫黄酸化物のリチウム塩等の含有量が非常に少ないため、精製せずに硫化物系固体電解質の製造に用いることができる。

#### 【0036】

硫化物系固体電解質の製造に用いる五硫化ニリン( $P_2S_5$ )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。

10

#### 【0037】

硫化リチウムと五硫化ニリンを用いて硫化物系固体電解質を製造する場合、硫化リチウムと五硫化ニリンの割合(モル比)は、通常、 $Li_2S : P_2S_5 = 50 : 50 \sim 80 : 20$ であり、好ましくは $60 : 40 \sim 80 : 20$ であり、さらに好ましくは $65 : 35 \sim 78 : 22$ であり、最も好ましくは $68 : 32 \sim 76 : 24$ である。

#### 【0038】

硫化リチウム( $Li_2S$ )と五硫化ニリン( $P_2S_5$ )を用いたガラス状の硫化物系固体電解質の製造方法としては、溶融急冷法、メカニカルミリング法(MM法)、有機溶媒中で原料を反応させるスラリー法等がある。

20

#### 【0039】

##### (a) 溶融急冷法

溶融急冷法は、例えば、特開平6-279049号公報、WO 2005 / 119706に記載されている。具体的には、 $P_2S_5$ と $Li_2S$ を所定量乳鉢にて混合しペレット状にしたものと、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、氷中に投入し急冷することにより、ガラス状の硫化物系固体電解質が得られる。

反応温度は、好ましくは400℃～1000℃、より好ましくは、800℃～900℃である。

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。

30

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、通常1～10000K/sec程度、好ましくは10～10000K/secである。

#### 【0040】

##### (b) メカニカルミリング法

メカニカルミリング法は、例えば、特開平11-134937号公報、特開2004-348972公報、及び特開2004-348973号公報に記載されている。

例えば、 $P_2S_5$ と $Li_2S$ を所定量乳鉢にて混合し、各種ボールミル等を使用して所定時間反応させることにより、ガラス状の硫化物系固体電解質が得られる。

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。メカニカルミリング法によれば、室温でガラス状の硫化物系固体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の硫化物系固体電解質を得ることができるという利点がある。また、メカニカルミリング法では、ガラス状の硫化物系固体電解質の製造と同時に、ガラス状の硫化物系固体電解質を微粉末化できるという利点もある。

40

#### 【0041】

メカニカルミリング法は回転ボールミル、転動ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル等種々の形式を用いることができる。尚、特開2010-90003号公報に記載されているように、ボールミルのボールは異なる径のボールを混合して使用してもよい。

メカニカルミリング法の条件としては、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。この際、

50

原料が 60 以上 160 以下になるようにすることが好ましい。

特開 2009-110920 号公報及び特開 2009-211950 号公報に記載されているように、原料に有機溶媒を添加してスラリー状にし、このスラリーをメカニカルミリング処理してもよい。また、特開 2010-30889 号公報に記載のようにメカニカルミリング処理の際のミル内の温度を調整してもよい。

#### 【0042】

##### (c) スラリー法

スラリー法は、例えば WO 2004/093099 及び WO 2009/047977 に記載されている。

具体的には、所定量の五硫化二磷 ( $P_2S_5$ ) 粒子と硫化リチウム ( $Li_2S$ ) 粒子を 10 有機溶媒中で所定時間反応させることにより、ガラス状の硫化物系固体電解質が得られる。

ここで、特開 2010-140893 号公報に記載されているように、反応を進行させるため、原料を含むスラリーをビーズミルと反応容器との間で循環させながら反応させてもよい。また、WO 2009/047977 に記載されているように、原料の硫化リチウムを予め粉碎しておくと効率的に反応を進行させることができる。この他、特開 2011-136899 号公報に記載されているように、原料の硫化リチウムの比表面積を大きくするため溶解パラメーターが 9.0 以上の極性溶媒（例えば、メタノール、ジエチルカルネート、アセトニトリル）に所定時間浸漬してもよい。

#### 【0043】

スラリー法に用いる有機溶媒としては特に制限はないが、非プロトン性有機溶媒が特に好ましい。

非プロトン性有機溶媒は、非プロトン性有機溶媒（例えば、炭化水素系有機溶媒）、非プロトン性極性有機化合物（例えばアミド化合物、ラクタム化合物、尿素化合物、有機イオウ化合物、環式有機リン化合物等）を含み、単独溶媒として、又は混合溶媒として、好適に使用することができる。

#### 【0044】

非プロトン性有機溶媒である炭化水素系有機溶媒としては、飽和炭化水素溶媒、不飽和炭化水素溶媒又は芳香族炭化水素溶媒が使用でき、飽和炭化水素溶媒としては、ヘキサン、ペンタン、2-エチルヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサン等が挙げられ；不飽和炭化水素溶媒としては、ヘキセン、ヘプテン、シクロヘキセン等が挙げられ；芳香族炭化水素溶媒としては、トルエン、キシレン、デカリン、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン等が挙げられる。これらのうち炭化水素系溶媒のうち、特にトルエン、キシレンが好ましい。

炭化水素系溶媒は、あらかじめ脱水されていることが好ましい。具体的には、水分含有量として 100 重量 ppm 以下が好ましく、特に 30 重量 ppm 以下であることが好ましい。

尚、必要に応じて炭化水素系溶媒に他の溶媒を添加してもよい。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エタノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類等、ジクロロメタン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

#### 【0045】

原料の有機溶媒への添加量は、原料である硫化リチウムと五硫化二磷が、溶液又はスラリー状になる程度であることが好ましい。通常、有機溶媒 1 リットルに対する原料（合計量）の添加量は、0.001 kg 以上 1 kg 以下程度であり、好ましくは 0.005 kg 以上 0.5 kg 以下であり、より好ましくは 0.01 kg 以上～0.3 kg である。

#### 【0046】

スラリー法において、反応温度は、好ましくは 20 以上 80 以下、より好ましくは、20 以上 60 以下である。また、反応時間は、好ましくは 1 時間以上 16 時間以下、より好ましくは 2 時間以上 14 時間以下である。

10

20

30

40

50

## 【0047】

上記溶融急冷法、メカニカルミリング法及びスラリー法の温度条件、処理時間、仕込み料等の製造条件は、使用設備等に合わせて適宜調整することができる。

## 【0048】

結晶性の硫化物系固体電解質の製造方法は、特開2005-228570号公報、WO 2007/066539、特開2002-109955号公報に開示されている。

具体的には、上述の方法で得られたガラス状硫化物系固体電解質を所定の温度で熱処理することで、結晶性硫化物系固体電解質が得られる。

## 【0049】

ガラス状硫化物系固体電解質の加熱は、露点 -40 以下の環境下で行うことが好ましく、より好ましくは露点 -60 以下の環境下で行うことが好ましい。10

加熱時の圧力は、常圧であっても減圧下であってもよく、加熱時の雰囲気は、空気であってもよく、不活性雰囲気下であってもよい。さらに特開2010-186744号公報に記載されているように溶媒中で加熱してもよい。

## 【0050】

$\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  結晶構造を有する硫化物系固体電解質を製造する場合の加熱条件としては、以下が挙げられる。

熱処理温度は、好ましくは 180 以上 330 以下、より好ましくは 200 以上 320 以下、特に好ましくは 210 以上 310 以下である。180 より低いと結晶化度の高い硫化物系固体電解質が得られにくい場合があり、330 より高いとイオン伝導度の低い結晶構造を有する硫化物系固体電解質が生じるおそれがある。20

熱処理時間は、熱処理温度が 180 以上 210 以下の場合は、3 時間以上 240 時間以下が好ましく、特に 4 時間以上 230 時間以下が好ましい。また、熱処理温度が 210 より高く 330 以下の場合は、0.1 時間以上 240 時間以下が好ましく、0.2 時間以上 235 時間以下がより好ましく、0.3 時間以上 230 時間以下がさらに好ましい。

熱処理時間が 0.1 時間より短いと、結晶化度の高い硫化物系固体電解質が得られにくい場合があり、240 時間より長いと、結晶化度の低い硫化物系固体電解質が生じるおそれがある。

## 【0051】

$\text{Li}_7\text{PS}_6$  結晶構造、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  結晶構造、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$  結晶構造、 $\text{Li}_4\text{SiS}_4$  結晶構造、又は  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$  結晶構造を有する硫化物系固体電解質を製造する場合、これら結晶構造を有する硫化物系固体電解質は公知の方法で製造することができ、例えば特開2002-109955号公報に開示されている方法が挙げられる。30

## 【0052】

## [ その他の成分 ]

本発明の負極合材は、負極活物質微粒子、導電性微粒子及び無機固体電解質微粒子の他に、その他の成分を含んでもよく、当該その他の成分としてバインダーが挙げられる。

バインダーとしては、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)、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂；ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂；エチレン - プロピレン - ジエンマー (EPDM)、スルホン化 EPDM、天然ブチルゴム (NBR) 等を単独で、あるいは 2 種以上の混合物として用いることができる。

また、水系バインダーであるセルロース系やスチレンブタジエンゴム (SBR) の水分散体等を用いることもできる。

## 【0053】

## [ 負極合材の組成 ]

負極合材中の負極活物質粒子が複数種類の負極活物質である場合、少なくとも 1 種類の負極活物質が理論容量が 800 mAh/g 以上の負極活物質微粒子であればよい。同様に、負極合材中の導電性微粒子が複数種類の導電性物質である場合、少なくとも 1 種類の導

10

20

30

40

50

電性物質が電子伝導度が  $1.0 \times 10^3 \text{ S/cm}$  以上の導電性物質微粒子であればよい。

【0054】

負極合材中の理論容量が  $800 \text{ mAh/g}$  以上の負極活物質微粒子及び電子伝導度が  $1.0 \times 10^3 \text{ S/cm}$  以上の導電性物質微粒子の含有量は、下記式(1)を満たす。負極合材が下記式(1)を満たす組成を有する場合、高いサイクル特性が得られる。

$$0.5 \text{ 導電性微粒子} / (\text{負極活物質微粒子} + \text{導電性微粒子}) \quad (1)$$

式(1)の導電性微粒子 / (負極活物質微粒子 + 導電性微粒子) の上限は特に限定されないが、例えば 0.99 又は 0.90 である。

【0055】

負極合材中の負極活物質微粒子、導電性微粒子、及び無機固体電解質微粒子について、負極材料(負極活物質微粒子及び導電性微粒子)と無機固体電解質微粒子の重量比は、例えば 95 : 5 ~ 30 : 70 (重量比) であり、好ましくは 75 : 25 ~ 45 : 55 (重量比) である。

10

【0056】

負極合材中の負極活微粒子と導電性微粒子は、微粒子同士がそれぞれ独立して存在する状態である。

微粒子同士がそれぞれ独立して存在する状態とは、個々の微粒子が完全に独立して存在する状態、微粒子の周の一部が物理的に接觸している状態、及び微粒子の周の一部が融着している状態を意味する。負極活微粒子及び導電性微粒子がそれぞれ独立して存在する状態である負極合材は、負極活微粒子、及び導電性微粒子を含む原料を、乳鉢もしくはミル等で乾式混合して調製した負極合材、負極活微粒子及び導電性微粒子を含む原料を、攪拌翼を用いて湿式混合し溶媒を除去することで調製した負極合材等である。

20

また、微粒子同士がそれぞれ独立して存在する状態の負極合材で作製した圧粉体も本発明の負極合材に含まれる。

【0057】

本発明の負極合材は、負極活物質微粒子、導電性微粒子及び無機固体電解質微粒子のみからなる、又は実質的になってもよい。本発明において「実質的になる」とは、負極合材中の負極活物質微粒子、導電性微粒子及び無機固体電解質微粒子の含有量が、例えば 90 重量% 以上、95 重量% 以上、97 重量% 以上、又は 99 重量% 以上であることをいう。

30

【0058】

[負極合材の製造方法]

本発明の負極合材は、負極活物質微粒子、導電性微粒子及び無機固体電解質微粒子を含む材料を混合することにより製造することができる。

材料の混合方法は、特に制限なく使用することができ、例えば、乳鉢、ボールミル、ビーズミル、ジェットミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、カッターミルを用いて混合する乾式混合；及び有機溶媒中に原料を分散させた後に、乳鉢、ボールミル、ビーズミル、遊星ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、フィルミックスを用いて混合し、その後溶媒を除去する湿式混合を適用することができる。

40

【0059】

[リチウムイオン電池]

本発明の負極合材は、リチウムイオン電池の負極層の材料として好適に用いることができる。本発明のリチウムイオン電池は、正極層、電解質層及び負極層をこの順に備える全固体電池であり、負極層が本発明の負極合材を含む。

以下、本発明のリチウムイオン電池の各層について説明する。

【0060】

(1) 負極層

負極層は、本発明の負極合材を含む層である。

負極層は、本発明の負極合材を含めばよく、本発明の負極合材のみからなってもよい。

負極層の厚さは、 $100 \text{ nm}$  以上  $5 \text{ mm}$  以下が好ましく、 $1 \mu\text{m}$  以上  $3 \text{ mm}$  以下がより好ましく、 $5 \mu\text{m}$  以上  $1 \text{ mm}$  以下がさらに好ましい。

50

負極層は公知の方法により製造することができ、例えば、塗布法、静電法(静電スプレー法、静電スクリーン法等)により製造することができる。

### 【0061】

#### (2) 電解質層

電解質層は、固体電解質を含む層である。電解質層を構成する固体電解質としては、上述した酸化物系固体電解質及び硫化物系固体電解質の他に、ポリマー系固体電解質が挙げられる。

ポリマー系固体電解質としては、例えば特開2010-262860号公報に開示されているように、フッ素樹脂、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリル、ポリアクリレート、及びこれらの誘導体並びに共重合体等の、ポリマー電解質として用いられる材料が挙げられる。10

ポリマー系固体電解質であるフッ素樹脂としては、例えば、フッ化ビニリデン(VdF)、ヘキサフルオロプロピレン(HFP)、テトラフルオロエチレン(TFE)や、これらの誘導体等を構成単位として含むポリマーが挙げられる。具体的には、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリヘキサフルオロプロピレン(PHFP)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のホモポリマー;、VdFとHFPの共重合体(以下、この共重合体を「P(VdF-HFP)」と示す場合がある。)等の2元共重合体や3元共重合体が挙げられる。

### 【0062】

電解質層は、固体電解質のみからなってもよく、さらにバインダーを含んでもよい。当該バインダーとしては、本発明の負極合材のバインダーと同じものが使用できる。20

### 【0063】

電解質層の厚さは、0.001mm以上1mm以下であることが好ましい。

電解質層の固体電解質は、融着していていることが好ましい。融着とは、固体電解質粒子の一部が溶解し、溶解した部分が他の個体電解質粒子と一体化することを意味する。また、電解質層は、固体電解質の板状体であってもよく、当該板状体は、固体電解質粒子の一部又は全部が溶解し、板状体になっている場合も含む。

電解質層は、公知の方法により製造することができ例えば、塗布法、静電法(静電スプレー法、静電スクリーン法等)により製造することができる。

### 【0064】

#### (3) 正極層

正極層は、正極活物質を含む層である。

正極活物質は、リチウムイオンの挿入脱離が可能な物質であり、電池分野において正極活物質として公知のものが使用できる。

正極活物質としては、例えば $V_2O_5$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ (ここで、 $0 < a < 1$ 、 $0 < b < 1$ 、 $0 < c < 1$ 、 $a + b + c = 1$ )、 $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ 、 $LiCo_{1-y}Mn_yO_2$ 、 $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$ (ここで、 $0 < Y < 1$ )、 $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ ( $0 < a < 2$ 、 $0 < b < 2$ 、 $0 < c < 2$ 、 $a + b + c = 2$ )、 $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$ 、 $LiMn_{2-z}CoZO_4$ (ここで、 $0 < Z < 2$ )、 $LiCoPO_4$ 、 $LiFePO_4$ が挙げられる。40

硫化物系正極活物質では、硫化チタン( $TiS_2$ )、硫化モリブデン( $MoS_2$ )、硫化鉄( $FeS$ 、 $FeS_2$ )、硫化銅( $CuS$ )及び硫化ニッケル( $Ni_3S_2$ )等が使用でき、好ましくは、 $TiS_2$ である。

酸化物系正極活物質では、酸化ビスマス( $Bi_2O_3$ )、鉛酸ビスマス( $Bi_2Pb_2O_5$ )、酸化銅( $CuO$ )、酸化バナジウム( $V_6O_{13}$ )、コバルト酸リチウム( $LiCoO_2$ )、ニッケル酸リチウム( $LiNiO_2$ )、マンガン酸リチウム( $LiMnO_2$ )等が使用できる。尚、これらを混合して用いることも可能である。好ましくは、コバルト酸リチウムが使用できる。

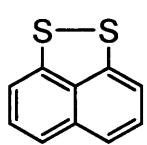
また、 $Li_xCoO_2$ 、 $Li_xNiO_2$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xFePO_4$ 、 $Li$ 50

$x$  CoPO<sub>4</sub>, Li<sub>x</sub>Mn<sub>1/3</sub>Ni<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>Mn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>等も使用できる(Xは0.1~0.9である。)

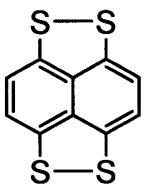
## 【0065】

上記の他、セレン化ニオブ(NbSe<sub>3</sub>)、以下に示す有機ジスルフィド化合物、以下に示すカーボンスルフィド化合物、硫黄、硫化リチウム、金属インジウム等を正極活物質として使用できる。

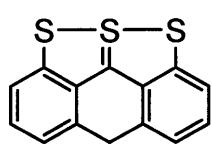
## 【化1】



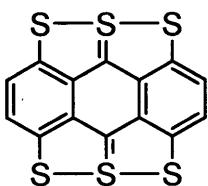
(1)



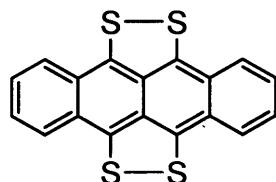
(2)



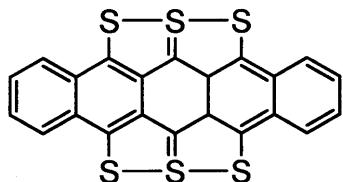
(3)



(4)



(5)

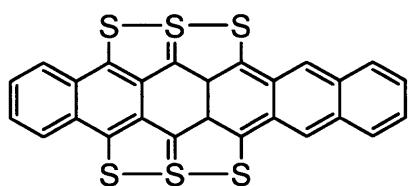


(6)

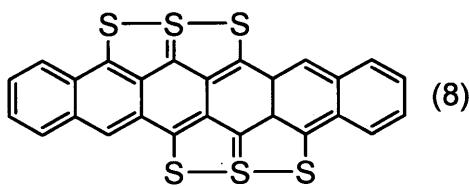
10

20

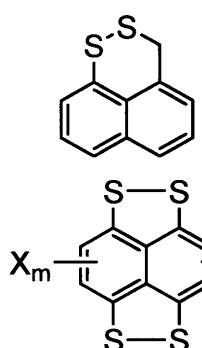
【化2】



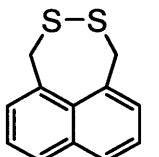
(7)



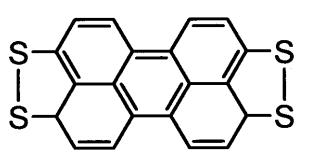
(8)



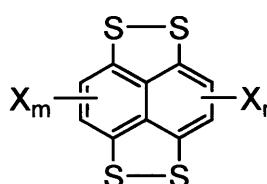
(9)



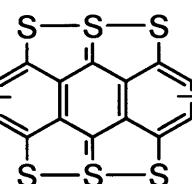
(10)



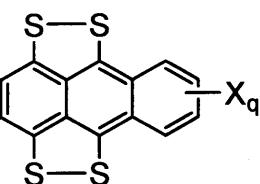
(11)



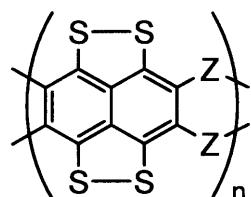
(A)



(B)



(C)

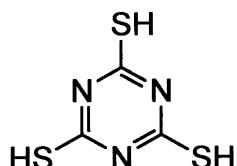
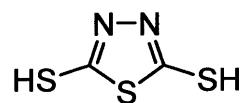
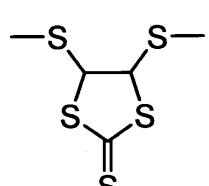
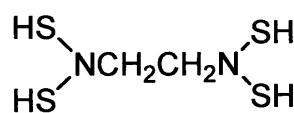
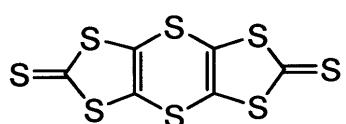


(D)

(式(A)～(C)において、Xはそれぞれ置換基であり、n及びmはそれぞれ独立に1～2の整数であり、p及びqはそれぞれ独立に1～4の整数である。)

式(D)において、Zはそれぞれ-S-又は-NH-であり、nは繰返数2～300の整数である。)

【化3】



10

20

30

40

50

(式中、n、mは、それぞれ1以上の整数である。)

#### 【0066】

正極層は、さらに固体電解質及び/又は導電助剤を含んでいてもよい。

正極層が含む固体電解質は、負極層及び電解質層の固体電解質と同様のものが挙げられる。

導電助剤は、導電性を有していればよく、その電子伝導度は、好ましくは $1 \times 10^3$  S / cm以上であり、より好ましくは $1 \times 10^5$  S / cm以上である。導電助剤としては、炭素材料、金属粉末及び金属化合物から選択される物質、及びこれらの混合物が挙げられる。

導電助剤の具体例としては、好ましくは炭素材料、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つの元素を含む物質であり、より好ましくは導電性が高い炭素単体、炭素単体以外の炭素材料；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。

尚、炭素材料の具体例としては、ケッテンブラック、アセチレンブラック、デンカブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック；黒鉛、炭素纖維、活性炭等が挙げられ、これらは単独でも2種以上でも併用可能である。なかでも、電子伝導性が高いアセチレンブラック、デンカブラック、ケッテンブラックが好適である。

#### 【0067】

正極の厚さは、0.01mm以上10mm以下であることが好ましい。

正極層は、公知の方法により製造することができ、例えば、塗布法、静電法(静電スプレー法、静電スクリーン法等)により製造することができる。

#### 【0068】

##### (4) 集電体

本発明のリチウムイオン電池は集電体をさらに備えてもよく、当該集電体は、公知の集電体を用いることができる。

集電体は、例えばAu、Pt、Al、Cu等のように硫化物系固体電解質と反応する金属からなる層を、さらにAu、導電性カーボン等で被覆した層である。

#### 【実施例】

#### 【0069】

##### 製造例

###### [固体電解質の製造]

###### (1) 硫化リチウムの製造

硫化リチウムの製造及び精製は、国際公開公報WO2005/040039A1の実施例と同様に行った。具体的には、下記の通りである。

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。

続いて、この反応液を窒素気流下(200cc/min)昇温し、反応した硫化水素の一部を脱硫化水素化した。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。脱硫化水素反応が終了後(約80分)反応を終了し、硫化リチウムを得た。

#### 【0070】

###### (2) 硫化リチウムの精製

上記(1)で得られた500mLのスラリー反応溶液(NMP-硫化リチウムスラリー

10

20

30

40

50

) 中のNMPをデカンテーションした後、脱水したNMP 100mLを加え、105で約1時間攪拌した。その温度のままNMPをデカンテーションした。さらにNMP 100mLを加え、105で約1時間攪拌し、その温度のまま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。得られた硫化リチウム中の不純物含有量を測定した。

尚、亜硫酸リチウム(Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)、硫酸リチウム(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)並びにチオ硫酸リチウム(Li<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の各硫黄酸化物、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。その結果、硫黄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。10

#### 【0071】

##### (3) 固体電解質の製造

(2)で作製した平均粒径30μm程度のLi<sub>2</sub>S 3.90gと平均粒径50μm程度のP<sub>2</sub>S<sub>5</sub>(アルドリッヂ社製)6.10gを、直径10mmアルミナボール600gが入った500mLアルミナ製容器に入れ密閉した。上記計量、密閉作業は全てグローブボックス内で実施し、使用する器具類は全て乾燥機で事前に水分除去したものを用いた。

この密閉したアルミナ容器を、遊星ボールミル(伊藤製作所製LP-4)にて室温下、20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65%であった。

この固体電解質ガラスセラミック粒子の伝導度は、 $0.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。20

#### 【0072】

##### 実施例1

###### [負極合材の調製]

負極活物質として、シリコン(Si)粉末(純度99.9%，高純度化学研究所製)0.14g、導電性物質として黒鉛粉末(CGB20，日本黒鉛製)0.56g、及び製造例で調製した固体電解質粉末0.30gを、内容積45mL、径10mmのジルコニアボールを10個をアルミナ製のミルポットに投入した。回転数370rpmで30分間メカニカルミリング(P-7，フリッチュ製)を行い、負極合材とした。

尚、シリコンの理論容量は4200mAh/gであり、黒鉛の電子伝導度は、 $2.5 \times 10^3 \text{ S/cm}$ である。30

#### 【0073】

得られた負極合材は、負極活物質であるシリコン粉末及び導電性微粒子である黒鉛粉末がそれぞれ独立している状態であった。このことは走査型電子顕微鏡により確認した。

#### 【0074】

###### [ハーフセルの作製]

製造例で調製した固体電解質ガラスである無機固体電解質粉末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、無機固体電解質粉末目付け量：76.4mg/cm<sup>2</sup>)とした。

次に調製した負極合材4.7mg(負極合材目付け量：6.0mg/cm<sup>2</sup>)を電解質層と接触するように加圧成型することで、作用極とした。作用極の反対側から、参照極且つ対極として、LiIn合金箔を貼付し加圧成型した。最後にセルの周囲を90度おきに4か所ネジ締めを行うことで、積層方向に加圧した。このようにして、3層構造の2極式ハーフセルを作製した。40

尚、LiIn合金は原子数比Li/Inが0.8以下であれば、Li脱挿入の反応電位が一定(0.62V vs. Li/Li<sup>+</sup>)に保たれるため、参照極として使用することが可能となる。

#### 【0075】

###### [負極合材を用いたハーフセルの評価]

作製したハーフセルを、1.0mA/cm<sup>2</sup>で、電位が0.01V vs. Li/Li<sup>+</sup>50

になるまで、その後  $0.01 \text{ V vs. Li/Li}^+$  で、 $0.127 \text{ mA/cm}^2$  になるまで  $\text{Li}$  イオンを挿入し、 $1.0 \text{ mA/cm}^2$  で電位  $1.52 \text{ V vs. Li/Li}^+$  まで  $\text{Li}$  イオンを脱離させた。この条件で充放電サイクルを繰返し、50サイクル後の  $\text{Li}$  イオン脱離容量維持率 [%] (50サイクル目の  $\text{Li}$  イオン脱離容量 / 1サイクル目の  $\text{Li}$  イオン脱離容量  $\times 100$ ) を算出した。結果を表1に示す。

## 【0076】

## 実施例2

$\text{Si}$  粉末を  $0.25 \text{ g}$ 、黒鉛粉末 (CGB20, 日本黒鉛製) を  $0.45 \text{ g}$ 、及び製造例で調製した固体電解質粉末を  $0.30 \text{ g}$  用いて負極合材を調製した他は、実施例1と同様にしてハーフセルを作製し、評価した。結果を表1に示す。

尚、走査型電子顕微鏡により確認したところ、得られた負極合材は、負極活物質であるシリコン粉末及び導電性微粒子である黒鉛粉末がそれぞれ独立している状態であった。

## 【0077】

## 実施例3

$\text{Si}$  粉末を  $0.35 \text{ g}$ 、黒鉛粉末 (CGB20, 日本黒鉛製) を  $0.35 \text{ g}$ 、及び製造例で調製した固体電解質粉末を  $0.30 \text{ g}$  用いて負極合材を調製した他は、実施例1と同様にしてハーフセルを作製し、評価した。結果を表1に示す。

尚、走査型電子顕微鏡により確認したところ、得られた負極合材は、負極活物質であるシリコン粉末及び導電性微粒子である黒鉛粉末がそれぞれ独立している状態であった。

## 【0078】

## 実施例4

$\text{Si}$  粉末を  $0.10 \text{ g}$ 、黒鉛粉末 (CGB20, 日本黒鉛製) を  $0.40 \text{ g}$ 、及び製造例で調製した固体電解質粉末を  $0.50 \text{ g}$  用いて負極合材を調製した他は、実施例1と同様にしてハーフセルを作製し、評価した。結果を表1に示す。

尚、走査型電子顕微鏡により確認したところ、得られた負極合材は、負極活物質であるシリコン粉末及び導電性微粒子である黒鉛粉末がそれぞれ独立している状態であった。

## 【0079】

## 比較例1

$\text{Si}$  粉末を  $0.70 \text{ g}$  及び製造例で調製した固体電解質粉末  $0.30 \text{ g}$  を用いて、導電性物質である黒鉛を含まない負極合材を調製した他は、実施例1と同様にしてハーフセルを製造し、評価した。結果を表1に示す。

## 【0080】

## 【表1】

	重量比 [-]		50サイクル後 容量維持率 [%]
	SE/( Si+黒鉛+SE)	Si / ( Si+黒鉛)	
実施例1	0.3	0.20	79.5
実施例2	0.3	0.36	75.0
実施例3	0.3	0.50	70.5
実施例4	0.5	0.20	82.6
比較例1	0.3	1.00	25.1

SE: 固体電解質

## 【0081】

表1が示すように、負極活物質、導電性物質及び固体電解質を、特定の範囲にある重量比で含む負極合材を用いた実施例1-4のハーフセルは、導電性物質を用いない比較例1のハーフセルと比べて、50サイクル後の容量維持率が高くなっていることが分かる。

10

20

30

40

50

例えば実施例3においては、実施例1と比較例1から比例計算で想定されるよりも、容量維持率が高くなっている。これは予測できない効果である。

【0082】

尚、単体の理論容量をそれぞれ、黒鉛(372 mAh/g)、Si(4200 mAh/g)、固体電解質(0 mAh/g)とすると、実施例1-4及び比較例1の負極合材の理論容量は下記表2となる。

【0083】

【表2】

	重量比 [-]				複合体理論容量 [mAh/g]	
	Si/ (Si+黒鉛+SE)	黒鉛/ (Si+黒鉛+SE)	SE/ (Si+黒鉛+SE)	Si/(Si+黒鉛)	Si+黒鉛 重量当たり	Si+黒鉛+SE 重量当たり
実施例1	0.14	0.56	0.30	0.20	1138	796
実施例2	0.25	0.45	0.30	0.36	1739	1217
実施例3	0.35	0.35	0.30	0.50	2286	1600
実施例4	0.10	0.40	0.50	0.20	1138	569
比較例1	0.70	0.00	0.30	1.00	4200	2940

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明の負極合材を用いた電池は、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。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H050 AA07 AA08 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09 CA11 CA17 CA19  
CB11 DA03 DA10 DA13 EA15 HA01 HA02 HA17 HA19