

(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2020-53154
(P2020-53154A)

(43) 公開日 令和2年4月2日(2020.4.2)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/485 (2010.01)	HO 1 M 4/485	5H029
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587	5H050
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 E	
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2018-179163 (P2018-179163)
(22) 出願日 平成30年9月25日 (2018.9.25)

(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 長瀬 浩
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 AJ02 AJ06 AK01 AK02 AK03
AK05 AK11 AL03 AL06 AL11
AM12 AM14 HJ01 HJ02 HJ18
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極合材

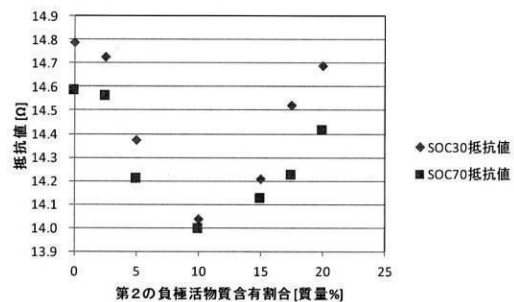
(57) 【要約】

【課題】全固体電池に用いたときに当該全固体電池の抵抗を低くし、且つ、当該全固体電池の充電性能を向上させることができる負極合材を提供することを目的とする。

【解決手段】負極合材層を含む負極を備える全固体電池用の負極合材であって、前記負極合材は、第1の負極活物質と、第2の負極活物質を含み、

第1の負極活物質のリチウム金属に対する反応電位と第2の負極活物質のリチウム金属に対する反応電位との差が1.0V以上である、ことを特徴とする負極合材。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極合材層を含む負極を備える全固体電池用の負極合材であって、
前記負極合材は、第 1 の負極活物質と、第 2 の負極活物質を含み、
第 1 の負極活物質のリチウム金属に対する反応電位と第 2 の負極活物質のリチウム金属
に対する反応電位との差が 1 . 0 V 以上である、ことを特徴とする負極合材。

【請求項 2】

前記第 1 の負極活物質は、炭素、S i、及びS nからなる群より選ばれる少なくとも一
種であり、

前記第 2 の負極活物質は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ であり、

10

前記負極合材に含まれる前記第 1 の負極活物質の質量と前記第 2 の負極活物質の質量の
合計を 100 質量%としたとき、前記第 2 の負極活物質の含有割合が 5 質量% ~ 15 質量
%である、請求項 1 に記載の負極合材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、負極合材に関する。

【背景技術】

【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の
急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自
動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容
量の電池の開発が進められている。

20

全固体電池の中でも全固体リチウムイオン電池は、リチウムイオンの移動を伴う電池反
応を利用するためエネルギー密度が高いという点、また、正極と負極の間に介在する電解
質として、有機溶媒を含む電解液に替えて固体電解質を用いるという点で注目されている
。

【0003】

特許文献 1 には、高温 (150) においても高い電池特性 (サイクル特性、電池抵抗
及び負極活物質利用率) を発揮するために、負極活物質に、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、リチウ
ム、シリコン、グラファイト、ハードカーボン又はソフトカーボンのいずれかを用いた全
固体リチウム二次電池が開示されている。

30

【0004】

特許文献 2 には、負極活物質としてリチウムチタン複合酸化物とS i Oを用いた、高い
エネルギー密度を長期に亘って安定して確保し得る非水電解液二次電池が開示されてい
る。

【0005】

特許文献 3 には、低温特性改善用添加剤としてリチウムチタンオキサイドを用いた、リ
チウム二次電池用負極が開示されている。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2016 - 201310 号公報

【特許文献 2】特開 2016 - 081881 号公報

【特許文献 3】特表 2016 - 536737 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従来技術に開示されている負極では、当該負極を全固体電池に用いた場合に、当該負極
のリチウムイオン吸蔵性能が十分ではないという問題がある。

50

本開示は、上記実情に鑑み、全固体電池に用いたときに当該全固体電池の抵抗を低くし、且つ、当該全固体電池の充電性能を向上させることができる負極合材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】

【0008】

本開示は、負極合材層を含む負極を備える全固体電池用の負極合材であって、前記負極合材は、第1の負極活物質と、第2の負極活物質を含み、第1の負極活物質のリチウム金属に対する反応電位と第2の負極活物質のリチウム金属に対する反応電位との差が1.0V以上である、ことを特徴とする負極合材を提供する。

【0009】

本開示の負極合材においては、前記第1の負極活物質は、炭素、Si、及びSnからなる群より選ばれる少なくとも一種であり、

前記第2の負極活物質は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ であり、

前記負極合材に含まれる前記第1の負極活物質の質量と前記第2の負極活物質の質量の合計を100質量%としたとき、前記第2の負極活物質の含有割合が5質量%~15質量%であってもよい。

【発明の効果】

【0010】

本開示は、全固体電池に用いたときに当該全固体電池の抵抗を低くし、且つ、当該全固体電池の充電性能を向上させることができる負極合材を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】負極容量と第1の負極活物質（炭素）の電位との関係を示す充電曲線と、負極容量と第2の負極活物質（LTO）の電位との関係を示す充電曲線を重ねあわせた図である。

【図2】本開示の全固体電池の一例を示す断面模式図である。

【図3】負極合材に含まれる第1の負極活物質の質量と第2の負極活物質の質量の合計を100質量%としたときの第2の負極活物質の含有割合に対する、電池の抵抗値の関係を示す図である。

【図4】電池のSOCに対する電池の抵抗値の関係を示す図である。

【図5】電池のサイクル数と、電池の充電容量に対する電池の放電容量との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本開示は、負極合材層を含む負極を備える全固体電池用の負極合材であって、前記負極合材は、第1の負極活物質と、第2の負極活物質を含み、第1の負極活物質のリチウム金属に対する反応電位と第2の負極活物質のリチウム金属に対する反応電位との差が1.0V以上である、ことを特徴とする負極合材を提供する。

【0013】

二次電池の大きな課題として急速充電性能が低いことがあげられる。この要因の一つとして、負極のリチウムを吸蔵する性能の低さがあげられる。

全固体電池では空隙やバインダーなどの存在により、電極の厚さ方向に対するリチウムイオン伝導パスを阻害してしまう。そのため、全固体電池では、液系電池に比較して電極の厚み方向のリチウムイオン伝導パスが悪い。特に、電極の厚みが大きい場合には、厚み方向での電極の反応ムラが著しく発生し、負極内においては、当該負極内の正極側の負極活物質の反応は起こりやすいが、当該負極内の負極集電体側の負極活物質の反応は起こりにくいという現象が生じる。

また、電池の充電時に大電流が流れた場合、負極において、対向している正極に近い側の負極内の負極活物質の反応が顕著に起こりやすく、負極において正常にLiを吸蔵する反応を行うことができず、電池の不可逆容量が発生してしまう。

10

20

30

40

50

そのため、全固体電池において充電性能を向上させるためには、電極内の抵抗を低くし、電極の厚み方向に対するリチウムの拡散性を向上させる必要がある。

本研究者は、負極内にリチウム金属に対する反応電位の異なる2種類以上の負極活物質を混合することにより、負極内のリチウムの拡散を促進させ、全固体電池の充電性能を向上させることができることを見出した。

これは、負極内にリチウム金属に対する反応電位の異なる2種類以上の負極活物質が存在することにより、当該反応電位の差が負極内にリチウムが拡散するための推進力となるためであると推定される。

【0014】

負極合材は、負極活物質として、第1の負極活物質と、第2の負極活物質を含み、必要に応じ、固体電解質、導電材、バインダーなどを含む。

10

第1の負極活物質のリチウム金属に対する反応電位と第2の負極活物質のリチウム金属に対する反応電位との差は下限が1.0V以上であればよく、上限は特に限定されないが、所望の電池の起電力を確保する観点から、2.0V以下であってもよく、1.6V以下であってもよい。上記反応電位差が1.0V以上であることにより、負極合材層内のリチウムが拡散するための推進力が得られ、負極合材層内のリチウムの拡散を促進させることができる。

第1の負極活物質は、炭素(反応電位: 0.15~0.05V vs. Li/Li⁺)、Si(反応電位: 0.35~0.05V vs. Li/Li⁺)、及びSn(反応電位: 0.65~0.35V vs. Li/Li⁺)からなる群より選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。

20

第2の負極活物質は、Li₄Ti₅O₁₂(以下LTOと称する場合がある)であることが好ましい。LTOの反応電位は、1.50~1.65V vs. Li/Li⁺である。

【0015】

負極活物質の反応電位とは、リチウムを基準として、電池の充放電時に負極活物質がリチウムと反応し、負極活物質に対してリチウムが挿入脱離可能な電位、または負極活物質とリチウムとが合金化を起こす電位である。

負極活物質の反応電位は、例えば、測定対象となる負極活物質を含む負極を備える電池について開回路電圧(OCV)を測定することにより算出することができる。また、負極活物質の反応電位は、例えば、測定対象となる負極活物質を含む負極について三電極法により充放電曲線を観測し、当該充放電曲線から電池の充放電時の負極活物質の開回路電位(OCV)を測定することができる。そして、当該開回路電位を負極活物質の反応電位としてもよい。

30

また、負極活物質の反応電位は、上記開回路電位の測定において、当該負極活物質に対しリチウムが挿入脱離可能な負極容量の範囲、または、負極活物質がリチウムと合金化可能な負極容量の範囲で、5%刻み等で測定した各負極容量における各OCVの値の平均値であってもよい。

したがって、本開示においては、第1の負極活物質の反応電位と第2の負極活物質の反応電位との差は、第1の負極活物質の反応電位の平均値と、第2の負極活物質の反応電位の平均値との差(平均反応電位差)であってもよい。

40

【0016】

図1に負極容量と第1の負極活物質(炭素)の電位との関係を示す充電曲線と、負極容量と第2の負極活物質(LTO)の電位との関係を示す充電曲線を重ねあわせた図を示す。

図1に示すように、LTOの電位と炭素の電位との電位差が負極合材層内のリチウムの拡散の推進力となって、負極合材層内のリチウムの拡散を促進すると考えられる。

図1に示す充電曲線は、負極活物質を含む負極について三電極法により得たものである。

【0017】

第1の負極活物質と、第2の負極活物質の形状については、特に限定されるものではない。

50

いが、例えば粒子状、薄膜状とすることができる。

負極活物質が粒子である場合の当該粒子の平均粒径 (D_{50}) は、例えば 1 nm 以上 100 μ m 以下であることが好ましく、10 nm 以上 30 μ m 以下であることがより好ましい。

【0018】

負極合材に含まれる第1の負極活物質の質量と第2の負極活物質の質量の合計を100質量%としたとき、第2の負極活物質の含有割合 ($[\text{第2の負極活物質} / (\text{第1の負極活物質} + \text{第2の負極活物質})] \times 100$) は、下限が好ましくは0質量%を超え、より好ましくは5質量%以上であり、上限が好ましくは20質量%未満であり、より好ましくは15質量%以下である。

10

第2の負極活物質の含有量が20質量%以上の場合、第2の負極活物質がLTOの場合、LTOの比容量は165 mAh/g程度であり、第1の負極活物質が炭素の場合、炭素の比容量370 mAh/gに比較して小さい。そのため、LTOを入れ過ぎると負極として炭素のみの場合の容量と同容量を確保するには、負極合材層の厚みを厚くするか、又は、負極合材層中に含まれる固体電解質の含有割合を減らし、負極合材層中に含まれる負極活物質の含有割合を高くする必要がある。いずれの場合であっても、負極の抵抗が上がる傾向がある、そのため、第2の負極活物質としてLTOを負極合材層に入れすぎるとLTOを入れることによるリチウムの拡散性の向上効果よりも負極の抵抗の方が向上してしまう。

【0019】

固体電解質としては、後述する固体電解質層に含まれる材料と同様のものを選択することができる。

20

導電材及びバインダーとしては、後述する正極合材層に含まれる材料と同様のものを選択することができる。

【0020】

本開示の負極合材の製造方法は特に限定されず、第1の負極活物質と、第2の負極活物質と、必要に応じその他の材料を混合することにより得られる。混合方法は特に限定されない。

負極合材の形態は、粒子状であってもよく、圧粉体であってもよく、ペースト状(負極合材ペースト)であってもよい。負極合材の圧粉体はそのまま負極合材層としてもよい。負極合材ペーストは、後述する負極集電体や固体電解質層の一面上に塗工して乾燥させることにより負極合材層を形成してもよい。

30

【0021】

本開示の負極合材は、全固体電池の負極に含まれる負極合材層の材料として用いられる。

本開示に用いられる全固体電池は、通常、正極合材層を含む正極と、本開示の負極合材を含有する負極合材層を含む負極と、当該正極合材層及び当該負極合材層の間に配置される固体電解質層と、を備える。

本開示の全固体電池は、本開示の負極合材を含有する負極合材層を含む負極を備えていることにより、当該全固体電池の抵抗を低くし、且つ、当該全固体電池の充電性能を向上させることができる。

40

【0022】

図2は、本開示に用いられる全固体電池の一例を示す断面模式図である。

図2に示すように、全固体電池100は、正極合材層12及び正極集電体14を含む正極16と、負極合材層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。

【0023】

[正極]

正極は、少なくとも正極合材層と、正極集電体を有する。

正極合材層は、正極活物質を含み、任意成分として、固体電解質、導電材、バインダー

50

が含まれていてもよい。

【0024】

正極活物質の種類について特に制限はなく、例えば、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiMnO_2 、異種元素置換 Li-Mnスピネル ($\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{O}_4$)、チタン酸リチウム (例えば $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、リン酸金属リチウム (LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4)、遷移金属酸化物 (V_2O_5 、 MoO_3)、 TiS_2 、 LiCoN 、 Si 、 SiO_2 、 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 、リチウム貯蔵性金属間化合物 (例えば Mg_2Sn 、 Mg_2Ge 、 Mg_2Sb 、 Cu_3Sb) 等を挙げることができる。

10

正極活物質の形状は特に限定されるものではないが、粒子状であってもよい。

正極活物質の表面には、Liイオン伝導性酸化物を含有するコート層が形成されていてもよい。正極活物質と、固体電解質との反応を抑制できるからである。

Liイオン伝導性酸化物としては、例えば、 LiNbO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_3PO_4 が挙げられる。コート層の厚さは、下限が例えば、0.1nm以上であり、1nm以上であってもよい。一方、コート層の厚さは、上限が例えば、100nm以下であり、20nm以下であってもよい。正極活物質表面におけるコート層の被覆率は、例えば、70%以上であり、90%以上であってもよい。

【0025】

正極合材層における固体電解質は、後述する固体電解質層に用いられる固体電解質と同様の材料が挙げられる。

20

正極合材層における固体電解質の含有量は特に限定されるものではない。

【0026】

導電材としては、例えば、炭素材料、金属材料が挙げられる。炭素材料としては、例えば、アセチレンブラック (AB) やケッチェンブラック (KB) 等のカーボンブラック、カーボンナノチューブ (CNT)、及び、カーボンナノファイバー (CNF) からなる群より選ばれる少なくとも一種を挙げることができる。カーボンナノチューブ、及び、カーボンナノファイバーは気相法炭素繊維 (VGCF) であってもよい。

正極合材層における導電材の含有量は特に限定されるものではない。

30

【0027】

バインダーとしては、アクリロニトリルブタジエンゴム (ABR)、ブタジエンゴム (BR)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、スチレンブタジエンゴム (SBR) 等を例示することができる。正極層におけるバインダーの含有量は特に限定されるものではない。

【0028】

正極合材層の厚みについては特に限定されるものではない。

正極合材層を形成する方法としては、特に限定されないが、正極活物質及び必要に応じ他の成分を含む正極合材の粉末を加圧成形する方法等が挙げられる。また、正極合材層を形成する方法の別の例としては、正極活物質、溶媒及び必要に応じ他の成分を含む正極合材ペーストを用意し、当該正極合材ペーストを正極集電体又は固体電解質層の一面上に塗布し、当該正極合材ペーストを乾燥する方法等が挙げられる。正極合材ペーストに用いられる溶媒は、例えば酢酸ブチル、ヘプタン、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられる。正極集電体又は固体電解質層の一面上に正極合材ペーストを塗布する方法は、特に限定されず、ドクターブレード法、メタルマスク印刷法、静電塗布法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が挙げられる。

40

【0029】

正極集電体は、全固体電池の集電体として使用可能な公知の金属を用いることができる。そのような金属としては、Cu、Ni、Al、V、Au、Pt、Mg、Fe、Ti、C

50

o、Cr、Zn、Ge、Inからなる群から選択される一又は二以上の元素を含む金属材料を例示することができる。

正極集電体の形態は特に限定されるものではなく、箔状、メッシュ状等、種々の形態とすることができる。

【0030】

正極の全体としての形状は特に限定されるものではないが、シート状が好ましい。この場合、正極の全体としての厚みは特に限定されるものではなく、目的とする性能に応じて、適宜決定すればよい。

【0031】

[固体電解質層]

10

固体電解質層は、少なくとも固体電解質を有する。

固体電解質は、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質等が挙げられ、電池の出力を向上させる観点から、硫化物系固体電解質が好ましい。

硫化物系固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiX} - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiX} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiX} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiX} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiX} - \text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 Li_3PS_4 等が挙げられ、 $\text{LiI} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ が好ましい。なお、上記「 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 Li_2S および P_2S_5 を含む原料組成物を用いてなる材料を意味し、他の記載についても同様である。また、上記 LiX の「X」は、ハロゲン元素を示す。さらに、原料組成物中に LiX は、1種含まれていてもよく、2種以上含まれていてもよい。

20

硫化物系固体電解質は、ガラスであってもよく、結晶材料であってもよく、ガラスセラミックスであってもよい。ガラスは、原料組成物（例えば Li_2S および P_2S_5 の混合物）を非晶質処理することにより得ることができる。非晶質処理としては、例えば、メカニカルミリングが挙げられる。メカニカルミリングは、乾式メカニカルミリングであっても良く、湿式メカニカルミリングであっても良いが、後者が好ましい。容器等の壁面に原料組成物が固着することを防止できるからである。また、ガラスセラミックスは、ガラスを熱処理することにより得ることができる。また、結晶材料は、例えば、原料組成物に対して固相反応処理することにより得ることができる。

酸化物系固体電解質としては、例えば $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_{3+x}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$ (LiPON) 等が挙げられる。

30

【0032】

固体電解質の形状は、粒子状であることが好ましい。

また、固体電解質の粒子の平均粒径 (D_{50}) は、特に限定されない。

【0033】

固体電解質は、1種単独で、又は2種以上のものを用いることができる。また、2種以上の固体電解質を用いる場合、2種以上の固体電解質を混合してもよく、又は2層以上の固体電解質それぞれの層を形成して多層構造としてもよい。

【0034】

固体電解質層には、可塑性を発現させる等の観点から、固体電解質同士を結着させるバインダーを含有させることもできる。そのようなバインダーとしては、上述した正極に含有させることが可能なバインダー等を例示することができる。ただし、高出力化を図り易くするために、固体電解質の過度の凝集を防止し且つ均一に分散された固体電解質を有する固体電解質層を形成可能にする等の観点から、固体電解質層に含有させるバインダーは5質量%以下とすることが好ましい。

40

【0035】

固体電解質層の厚みは特に限定されるものではなく、通常0.1 μm 以上1mm以下である。

【0036】

本開示において、粒子の平均粒径は、特記しない限り、レーザー回折・散乱式粒子径分

50

布測定により測定される体積基準のメディアン径 (D_{50}) の値である。また、本開示においてメディアン径 (D_{50}) 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の体積の半分 (50%) となる径 (体積平均径) である。

【0037】

[負極]

負極は、負極合材層と負極集電体を有する。

負極合材層は、本開示の負極合材を含む。

負極合材層の厚みは特に限定されないが、 $0.1\ \mu\text{m} \sim 500\ \mu\text{m}$ であってもよい。

【0038】

負極合材層を形成する方法としては、特に限定されないが、負極合材の粉末を加圧成形する方法などが挙げられる。また、負極合材層を形成する方法の別の例としては、第1の負極活物質、第2の負極活物質、溶媒及び必要に応じ他の成分を含む負極合材ペーストを用意し、当該負極合材ペーストを負極集電体又は固体電解質層の一面上に塗布し、当該負極合材ペーストを乾燥する方法等が挙げられる。負極合材ペーストに用いられる溶媒は、正極合材ペーストに用いられるものと同様のものを用いることができる。負極集電体又は固体電解質層の一面上に負極合材ペーストを塗布する方法は、正極合材ペーストに用いられる方法と同様の方法を用いることができる。

10

【0039】

負極集電体は、全固体電池の集電体として使用可能な公知の金属を用いることができる。そのような金属としては、Cu、Ni、Al、V、Au、Pt、Mg、Fe、Ti、Co、Cr、Zn、Ge、Inからなる群から選択される一又は二以上の元素を含む金属材料を例示することができる。

20

負極集電体の形態は特に限定されるものではなく、箔状、メッシュ状等、種々の形態とすることができる。

【0040】

負極の全体としての形状は特に限定されるものではないが、シート状が好ましい。この場合、負極の全体としての厚みは特に限定されるものではなく、目的とする性能に応じて、適宜決定すればよい。

【0041】

全固体電池は、必要に応じ、正極、負極、及び、固体電解質層を収容する外装体を備える。

30

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等が挙げられる。

【0042】

全固体電池としては、正負極間をリチウムイオンが移動することによって充放電を行うリチウムイオン電池、ナトリウム電池、マグネシウム電池及びカルシウム電池等を挙げることができる。好ましくはリチウムイオン電池であってもよい。また、全固体電池は、一次電池であってもよく二次電池であってもよい。

全固体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。

40

【0043】

本開示の全固体電池の製造方法は、例えば、まず、固体電解質材料の粉末を加圧成形することにより固体電解質層を形成する。そして、固体電解質層の一面上で正極合材の粉末を加圧成形することにより正極合材層を得る。その後、固体電解質層の正極合材層を形成した面とは反対側の面上で負極合材の粉末を加圧成形することにより負極合材層を得る。そして、得られた正極合材層 - 固体電解質層 - 負極合材層接合体を全固体電池とすることができる。

この場合、固体電解質材料の粉末、正極合材の粉末、及び負極合材の粉末を加圧成形する際のプレス圧は、通常 $1\ \text{MPa}$ 以上 $600\ \text{MPa}$ 以下程度である。

50

加圧方法としては、特に制限されないが、例えば、平板プレス、ロールプレス等を用いて圧力を付加する方法等が挙げられる。

本開示の全固体電池の製造方法の別の例としては、例えば、まず、固体電解質材料の粉末を加圧成形することにより固体電解質層を形成する。そして、正極集電体の一面上に正極合材ペーストを塗布し、当該正極合材ペーストを乾燥させることにより正極合材層を含む正極を得る。その後、負極集電体の一面上に負極合材ペーストを塗布し、当該負極合材ペーストを乾燥させることにより負極合材層を含む負極を得る。そして、正極集電体、正極合材層、固体電解質層、負極合材層、負極集電体の順となるように固体電解質層を正極合材層と負極合材層の間に配置することにより全固体電池を得ることができる。

全固体電池の製造は、系内の水分をできるだけ除去した状態で行うとよい。例えば、各製造工程において、系内を減圧すること、系内を不活性ガス等の水分を実質的に含まないガスで置換すること等が有効と考えられる。

10

【実施例】

【0044】

(実施例1)

[固体電解質の合成]

固体電解質の原料として、 Li_2S (フルウチ化学社製) 0.550 g と P_2S_5 (アルドリッチ社製) 0.887 g と LiI (日宝化学社製) 0.285 g と LiBr (高純度化学社製) 0.277 g を秤量し、これらの原料をメノウ乳鉢に投入し、乳棒を用いて当該原料を5分間混合し、混合物を得た。その後、得られた混合物と脱水ヘプタン (関東化学工業社製) 4 g を容器に入れ、遊星型ボールミルを用い40時間メカニカルミリングすることで固体電解質として、 $\text{LiI} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を得た。

20

【0045】

[負極合材ペーストの作製]

ポリプロピレン製容器に、第1の負極活物質として炭素粒子 (三菱化学株式会社製) と、第2の負極活物質としてチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (石原産業社製) と、固体電解質として $\text{LiI} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を 0.776 g と、 PVdF (クレハ社製) を 0.02 g と、酪酸ブチル (ナカライテスク社製) を 2.4 g 投入し、これらの原料を、超音波ホモジナイザー (SMT社製UH-50) を用いて混合したものを負極合材ペーストとした。

30

負極合材ペースト中に含まれる第1の負極活物質と第2の負極活物質の合計は1.16 g とし、第1の負極活物質の質量と第2の負極活物質の質量の合計を100質量%としたとき、第2の負極活物質が5質量%含まれるようにした。すなわち、第1の負極活物質を1.102 g、第2の負極活物質を0.058 g 用いた。

【0046】

[正極合材ペーストの作製]

正極活物質としては、表面に LiNbO_3 が被覆された $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (日亜化学工業社製) を使用した。

ポリプロピレン製容器に、上記正極活物質を1.5 g、導電材としてVGCf (昭和電工社製) を0.023 g、固体電解質 ($\text{LiI} - \text{LiBr} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$) を0.239 g、 PVdF (クレハ社製) を0.013 g、酪酸ブチル (ナカライテスク社製) 0.8 g を投入し、これらの原料を、超音波ホモジナイザー (SMT社製UH-50) を用いて混合したものを正極合材ペーストとした。

40

【0047】

[固体電解質層用ペーストの作製]

ポリプロピレン製容器に、ヘプタンと、ブタジエンゴム系バインダーを5質量%含むヘプタン溶液と、固体電解質として平均粒径2.5 μm の $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系ガラスセラミックとを加え、これらの原料を、超音波分散装置を用いて、30秒間攪拌した。次に、容器を振とう器で3分間振とうさせて、固体電解質層用ペーストを得た。

【0048】

50

[正極及び負極の作製]

アプリケーションを使用してドクターブレード法にて正極集電体としてのアルミニウム箔の一面上に正極合材ペーストを塗工した。塗工時の正極合材の目付量は、 $18 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とした。塗工後、 100 のホットプレス上で正極合材ペーストを 30 分間乾燥させて、アルミニウム箔の一面上に正極合材層を有する正極を得た。

同様にして、負極集電体としての銅箔の一面上に負極合材ペーストを塗工した。塗工時の負極合材の目付量は、得られる負極が正極に対して、容量比が 1.3 となる量に調整した。塗工後、 100 のホットプレス上で負極合材ペーストを 30 分間乾燥させて、銅箔の一面上に負極合材層を有する負極を得た。

負極の容量は、第1の負極活物質としての炭素の理論容量を $370 \text{ mAh} / \text{g}$ 、第2の負極活物質としてのLTOの理論容量を $165 \text{ mAh} / \text{g}$ として、第1の負極活物質と、第2の負極活物質の含有割合から算出した。

10

【0049】

[固体電解質層用ペーストの塗工（正極側）]

上記で得られた正極を事前プレスした。事前プレス後の正極について、正極合材層の一面上に、ダイコーターにより固体電解質層用ペーストを塗工し、 100 のホットプレート上で、固体電解質層用ペーストを 30 分間乾燥させた。その後、正極を $2 \text{ ton} / \text{cm}^2$ (196 MPa)の圧力でロールプレスして、正極合材層の一面上に固体電解質層を備える正極側積層体を得た。

【0050】

[固体電解質層用ペーストの塗工（負極側）]

上記で得られた負極を事前プレスした。事前プレス後の負極について、負極合材層の表面に、ダイコーターにより固体電解質層用ペーストを塗工し、 100 のホットプレート上で、固体電解質層用ペーストを 30 分間乾燥させた。その後、負極を $2 \text{ ton} / \text{cm}^2$ (196 MPa)の圧力でロールプレスして、負極合材層の一面上に固体電解質層を備える負極側積層体を得た。

20

【0051】

[全固体リチウムイオン二次電池の作製]

正極側積層体と負極側積層体とをそれぞれ打ち抜き加工し、正極側積層体の固体電解質層と、負極側積層体の固体電解質層との間に、固体電解質層用ペーストを配置し、正極側積層体の固体電解質層と、負極側積層体の固体電解質層とを貼り合わせるようにして重ね合わせ、積層体を得た。その後、積層体を 130 の温度にて、 $2 \text{ ton} / \text{cm}^2$ (196 MPa)でプレスし、正極と固体電解質層と負極とをこの順に有する発電要素を得た。

30

得られた発電要素をラミネート樹脂で封入し、発電要素を 1 MPa で拘束することで、評価用の全固体リチウムイオン二次電池とした。

【0052】

(実施例2)

上記[負極合材ペーストの作製]において、負極合材ペースト中に含まれる第1の負極活物質の質量と第2の負極活物質の質量の合計を 100 質量%としたとき、第2の負極活物質が 10 質量%含まれるようにしたこと以外は、実施例1と同様に、負極合材ペースト、及び全固体リチウムイオン二次電池を得た。

40

【0053】

(実施例3)

上記[負極合材ペーストの作製]において、負極合材ペースト中に含まれる第1の負極活物質の質量と第2の負極活物質の質量の合計を 100 質量%としたとき、第2の負極活物質が 15 質量%含まれるようにしたこと以外は、実施例1と同様に、負極合材ペースト、及び全固体リチウムイオン二次電池を得た。

【0054】

(実施例4)

50

上記〔負極合材ペーストの作製〕において、負極合材ペースト中に含まれる第1の負極活物質の質量と第2の負極活物質の質量の合計を100質量%としたとき、第2の負極活物質が2.5質量%含まれるようにしたこと以外は、実施例1と同様に、負極合材ペースト、及び全固体リチウムイオン二次電池を得た。

【0055】

(実施例5)

上記〔負極合材ペーストの作製〕において、負極合材ペースト中に含まれる第1の負極活物質の質量と第2の負極活物質の質量の合計を100質量%としたとき、第2の負極活物質が17.5質量%含まれるようにしたこと以外は、実施例1と同様に、負極合材ペースト、及び全固体リチウムイオン二次電池を得た。

【0056】

(実施例6)

上記〔負極合材ペーストの作製〕において、負極合材ペースト中に含まれる第1の負極活物質の質量と第2の負極活物質の質量の合計を100質量%としたとき、第2の負極活物質が20質量%含まれるようにしたこと以外は、実施例1と同様に、負極合材ペースト、及び全固体リチウムイオン二次電池を得た。

【0057】

(比較例1)

上記〔負極合材ペーストの作製〕において、第2の負極活物質を用いなかったこと以外は、実施例1と同様に、負極合材、及び全固体リチウムイオン二次電池を得た。

【0058】

[抵抗測定]

得られた実施例1～6、比較例1の各全固体リチウムイオン二次電池(評価用電池)について、抵抗測定前のコンディショニングとして温度25℃、充放電レート0.1Cにて電池電圧が4.35V～3.0Vの範囲で5サイクルの定電流-定電圧(CC-CV)充放電を実施した。

各評価用電池について、当該評価用電池の電圧をSOCが30%となるように調整後、充電レート2Cにて10秒間通電した際の電圧降下分Vを通電電流値で除算することで、評価用電池のSOC30%の時の抵抗値を算出した。

同様に各評価用電池について、当該評価用電池の電圧をSOCが70%となるように調整後、充電レート2Cにて10秒間通電した際の電圧降下分Vを通電電流値で除算することで、評価用電池のSOC70%の時の抵抗値を算出した。

結果を図3、図4、表1に示す。

本開示において、充電状態値(SOC: State of Charge)は、電池の満充電容量に対する充電容量の割合を示すものであり、満充電容量はSOC100%である。

【0059】

[充電性能試験]

その後、各評価用電池について、温度25℃、充放電レートを2Cに設定して、電池電圧が4.35V～3.0Vの範囲で定電流-定電圧充放電を30サイクル実施した。

充電性能試験において、各評価用電池の1サイクル目の充電容量と放電容量を測定し、充電容量に対する放電容量(放電容量/充電容量)を算出した。

また、各評価用電池の30サイクル目の充電容量と放電容量を測定し、充電容量に対する放電容量を算出した。

結果を図5、表1に示す。なお、表1においてサイクルはcycと表記した。

【0060】

10

20

30

40

【表 1】

	第2の負極活物質含有割合 [質量%]	抵抗値 [Ω]		放電容量/充電容量 [-]	
		SOC30%	SOC70%	1cyc 目	30cyc 目
実施例 1	5	14.4	14.2	0.95	0.83
実施例 2	10	14.0	14.0	0.98	0.88
実施例 3	15	14.2	14.1	0.96	0.85
実施例 4	2.5	14.7	14.6	0.90	0.81
実施例 5	17.5	14.5	14.2	0.92	0.82
実施例 6	20	14.7	14.4	0.90	0.82
比較例 1	0	14.8	14.6	0.90	0.79

【0061】

実施例 1 ~ 6 は比較例 1 と比較して、SOC 30%における電池の抵抗値、及び、SOC 70%における電池の抵抗値が低く、充電容量に対する放電容量の値が高い。

よって、第1の負極活物質の質量と第2の負極活物質の質量の合計を100質量%としたとき、第2の負極活物質の含有割合が0質量%を超え、20質量%以下含まれる負極合材を用いた全固体電池は、当該全固体電池の抵抗を低くすることができ、且つ、当該全固体電池の充電性能を向上させることができることが実証された。

20

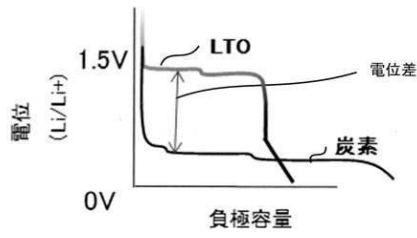
【符号の説明】

【0062】

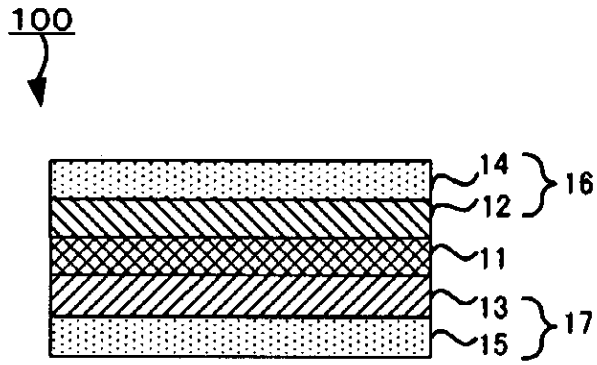
- 1 1 固体電解質層
- 1 2 正極合材層
- 1 3 負極合材層
- 1 4 正極集電体
- 1 5 負極集電体
- 1 6 正極
- 1 7 負極
- 1 0 0 全固体電池

30

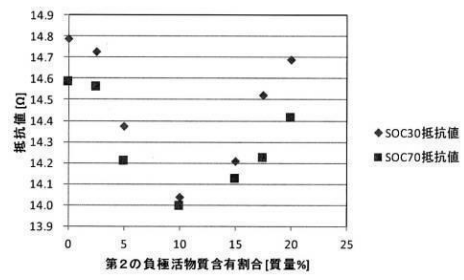
【図1】



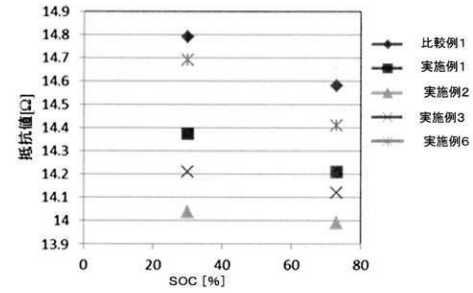
【図2】



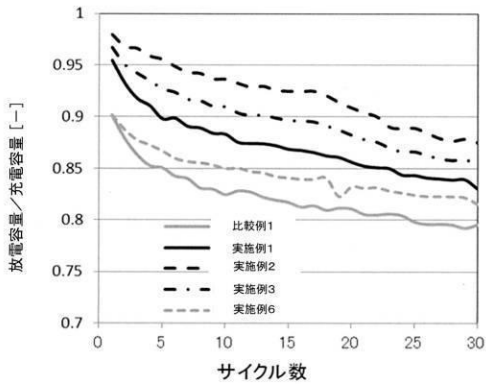
【図3】



【図4】



【図5】



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 10/0562 (2010.01) H 0 1 M 10/0562

Fターム(参考) 5H050 AA02 AA12 BA17 CA01 CA02 CA08 CA09 CA11 CA17 CB03
CB07 CB11 HA01 HA02 HA18