

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6330719号  
(P6330719)

(45) 発行日 平成30年5月30日(2018.5.30)

(24) 登録日 平成30年5月11日(2018.5.11)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/587 (2010.01)	HO 1 M 4/587
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36 C
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-90473 (P2015-90473)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成27年4月27日(2015.4.27)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2016-207570 (P2016-207570A)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(43) 公開日	平成28年12月8日(2016.12.8)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
審査請求日	平成28年12月9日(2016.12.9)	(74) 代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
		(72) 発明者	松下 祐貴 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	吉田 怜 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極活物質および全固体二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素を主成分とする活物質粒子と、  
前記活物質粒子の表面上に形成され、 $Li_xPO_y$  ( $2 < x < 4$ 、 $3 < y < 5$ ) を含有する被覆層と、

を有し、

前記被覆層に含まれる前記  $Li_xPO_y$  の割合が 50 mol % 以上であることを特徴とする負極活物質。

【請求項2】

前記活物質粒子表面における前記被覆層の被覆率は、50%以上であることを特徴とする、請求項1に記載の負極活物質。

10

【請求項3】

正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成され、硫化物固体電解質材料を含有する固体電解質層と、を有する全固体二次電池であって、

前記負極活物質が、請求項1または請求項2に記載の負極活物質であることを特徴とする全固体二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、全固体二次電池における耐熱性の向上を図ることができる負極活物質に関する。

【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、その電源として優れた電池の開発が重要視されている。また、情報関連機器や通信関連機器以外の分野では、例えば自動車産業界において、電気自動車やハイブリッド自動車に用いられる電池としてリチウムイオン電池の開発が進められている。

リチウム電池は、一般的に、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、正極活物質層および負極活物質層の間に形成された電解質層とを有する。

10

【0003】

負極活物質として、例えば、特許文献1には、炭素物質の表面を非晶質炭素で被覆した炭素活物質と、イオン性基および芳香環を有する有機化合物とを含有する負極活物質が開示されている。また、特許文献2には、SiまたはSnを含む粒子を含有する活物質層の表面にポリマーが被覆された負極が開示されている。特許文献1、2はいずれも、液系電池に用いられる負極活物質および負極に関する。

【0004】

ところで、現在市販されているリチウム電池は、可燃性の有機溶媒を含む電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造が必要となる。これに対し、電解液を固体電解質層に変えて、電池を全固体化したリチウム電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。さらに、全固体電池の中でも、硫化物固体電解質材料を用いた全固体電池は、Liイオン伝導性が優れるという利点を有している。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2014-146507号公報

【特許文献2】特開2009-176703号公報

【発明の概要】

30

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

安全性向上の観点から、全固体二次電池における耐熱性の向上が求められている。

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、全固体二次電池における耐熱性の向上を図ることができる負極活物質およびこれを用いた全固体二次電池を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成するために、本発明においては、炭素を主成分とする活物質粒子と、上記活物質粒子の表面上に形成され、 $Li_xPO_y$  ( $2 < x < 4$ ,  $3 < y < 5$ ) を含有する被覆層と、を有することを特徴とする負極活物質を提供する。

40

【0008】

本発明によれば、 $Li_xPO_y$  ( $2 < x < 4$ ,  $3 < y < 5$ ) を含む被覆層を含有することにより、全固体二次電池の耐熱性を向上させることが可能な負極活物質とすることができる。

【0009】

また、本発明においては、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成され、硫化物固体電解質材料を含有する固体電解質層と、を有する全固体二次電池であって、上記負極活物質が、上述した負極活物質であることを特徴とする全固体二次電池を提供する。

50

## 【0010】

本発明によれば、負極活物質層が上述した負極活物質を含有することにより、耐熱性が向上された全固体二次電池とすることができる。

## 【発明の効果】

## 【0011】

本発明の負極活物質は、全固体二次電池における耐熱性の向上を図ることができるという効果を奏する。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0012】

【図1】本発明の負極活物質の一例を示す概略断面図である。

10

【図2】本発明の全固体二次電池の一例を示す概略断面図である。

【図3】実施例および比較例のDSC測定の作製方法を示すフロー図である。

【図4】実施例および比較例のDSC測定の結果である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0013】

以下、本発明の負極活物質および全固体二次電池の詳細を説明する。

## 【0014】

## A. 負極活物質

図1は本発明の負極活物質の一例を示す概略断面図である。図1に示す負極活物質10は、炭素を主成分とする活物質粒子1と、活物質粒子1の表面上に形成され、 $Li_xPO_y$  (2 < x < 4、3 < y < 5) を含有する被覆層2と、を有することを特徴とする。

20

## 【0015】

本発明によれば、 $Li_xPO_y$  (2 < x < 4、3 < y < 5) を含む被覆層を有することにより、全固体二次電池における耐熱性を向上させることができる。

## 【0016】

具体的には、本発明の負極活物質は上述した被覆層を有することにより、活物質粒子(炭素)と硫化物固体電解質材料との反応による発熱ピークを、高温側にシフトさせることができる。言い換えれば、活物質粒子と硫化物固体電解質材料との反応が生じる温度を、高温側にシフトさせることができる。よって、本発明の負極活物質は、高温時における全固体二次電池の安全性を向上させることができる。

30

## 【0017】

ここで、従来から電池の分野においては、酸化物活物質および硫化物固体電解質材料の接触による高抵抗層の生成を抑制する目的で、酸化物活物質の表面上に、例えば $Li_3PO_4$ を含む被覆層を形成する場合がある。一方で、炭素は、従来から負極活物質に用いられている。炭素は安定性が高く、通常の電池使用時の温度(例えば、80以下)では、充電状態および放電状態によらず、硫化物固体電解質材料と実質的に反応しないと認識されている。このような認識の下では、炭素を主成分とする負極活物質の表面上に、あえて被覆層を形成することはしない。また、被覆層は、イオン伝導性、電子伝導性を阻害し、電池性能(容量性能、出力性能)が低下させる方向に働く。この点からも、炭素を主成分とする負極活物質の表面上に、あえて被覆層を形成することはしない。

40

## 【0018】

これに対し、本発明においては、全固体二次電池が充電状態で高温に置かれた場合に、活物質粒子と硫化物固体電解質材料とが反応をすることを見出した。本発明においては、上記知見に着目し、炭素を主成分とする活物質粒子の表面上に、あえて被覆層を形成することで、全固体二次電池の耐熱性の向上を図ることを可能としている。

## 【0019】

なお、特許文献1に示す被覆材料は、非晶質炭素であり、炭素が含まれている。そのため、特許文献1の負極活物質を硫化物固体電解質材料とともに全固体二次電池に用いた場合、充電を行なった際に被覆層内の炭素が充電されてしまう。その結果、被覆層自体が硫化物固体電解質材料と反応するため、全固体二次電池の耐熱性の向上(電池の安全性の向

50

上)に寄与しない。

【0020】

従来、全固体電池は液系電池よりも安全であると認識されている。また、一般的に、全固体電池は液系電池に比べて電池性能が低い。そのため、全固体電池の安全性に対する検討が十分に行われていないのが現状である。一方で、全固体電池の電池性能は、日々向上していることから、安全性に関する検討が必要となる。

【0021】

1. 活物質粒子

本発明に用いられる活物質粒子は、炭素を主成分とする。

「活物質粒子が炭素を主成分とする」とは、活物質粒子の全成分に対して、炭素のモル割合または重量割合が最も大きいことをいう。活物質粒子に含まれる炭素の割合は、50 mol%以上であることが好ましく、60 mol%以上であることが好ましく、70 mol%以上であることがさらに好ましい。また、活物質粒子に含まれる炭素の割合は、50重量%以上であることが好ましく、60重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがさらに好ましい。また、活物質粒子としては、炭素のみを有していても良く、炭素および他の成分を有していても良いが、炭素のみを有していることが好ましい。

10

【0022】

活物質粒子に用いられる炭素としては、例えば、グラファイトを挙げることができる。グラファイトとしては、例えば、高配向性グラファイト(HOPG)、天然黒鉛、人造黒鉛等を挙げることが出来る。

20

また、炭素としては、例えば、メソカーボンマイクロピーズ(MCMB)、ハードカーボン、ソフトカーボン、カーボンファイバー、カーボンブラック等を挙げることができる。

【0023】

活物質粒子の形状は、例えば真球状、楕円球状等の球状であることが好ましい。また、その平均粒径( $D_{50}$ )は、例えば1 nm~100  $\mu$ mの範囲内、中でも10 nm~30  $\mu$ mの範囲内であることが好ましい。

【0024】

2. 被覆層

本発明に用いられる被覆層は、活物質粒子の表面上に形成され、 $Li_xPO_y$  ( $2 < x < 4$ 、 $3 < y < 5$ )を含む。被覆層に含まれる $Li_xPO_y$ の割合は、50 mol%以上であることが好ましく、60 mol%以上であることが好ましく、70 mol%以上であることがさらに好ましい。また、被覆層に含まれる $Li_xPO_y$ の割合は、50重量%以上であることが好ましく、60重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがさらに好ましい。

30

被覆層は、活物質粒子と硫化物固体電解質材料との接触を防止し、両者の反応を抑制するものである。

【0025】

被覆層に用いられる材料としては、 $Li_xPO_y$  ( $2 < x < 4$ 、 $3 < y < 5$ )を挙げることができる。xは、通常、2以上であり、2.5以上であることが好ましい。また、xは、通常、4以下であり、3.5以下であることが好ましい。また、yは、通常、3以上であり、3.5以上であることが好ましい。また、yは、通常、5以下であり、4.5以下であることが好ましい。被覆層に用いられる材料としては、 $Li_3PO_4$ であることが特に好ましい。

40

【0026】

被覆層の厚さは、活物質粒子と硫化物固体電解質材料との反応を抑制できる厚さであれば良く、例えば、0.1 nm~100 nmの範囲内であることが好ましく、1 nm~20 nmの範囲内であることがより好ましい。被覆層が薄すぎると、活物質粒子と硫化物固体電解質材料とが反応する可能性があるからであり、被覆層が厚すぎると、イオン伝導性および電子伝導性が低下する可能性があるからである。なお、被覆層の厚さの測定方法とし

50

ては、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM) 等を挙げることができる。

【0027】

活物質粒子表面における被覆層の被覆率は高いことが好ましく、具体的には、50%以上であることが好ましく、80%以上であることがより好ましい。また、被覆層は、正極活物質の表面全てを覆っていても良い。なお、被覆層の被覆率の測定方法としては、例えば、透過型電子顕微鏡 (TEM) および X 線光電子分光法 (XPS) 等を挙げることができる。

【0028】

被覆層の形成方法としては、例えば、蒸着法を挙げることができる。蒸着法は、PVD法であっても良く、CVD法であっても良いが、PVD法が好ましい。PVD法としては、例えば、スパッタリング法、PLD法、真空蒸着法等を挙げることができ、スパッタリング法であることが好ましく、バレルスパッタリング法であることがより好ましい。

また、スパッタリング法における被覆層のターゲットとしては、例えば、上述した  $\text{Li}_x\text{PO}_y$  ( $2 < x < 4$ ,  $3 < y < 5$ ) を挙げることができる。

【0029】

### 3. 負極活物質

本発明の負極活物質の平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、例えば、例えば  $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$  の範囲内、中でも  $10\text{nm} \sim 30\mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

また、本発明の負極活物質は、硫化物固体電解質材料と接するように用いられることが好ましい。また、負極活物質は、硫化物固体電解質材料を含有する全固体二次電池に用いられることが好ましく、リチウム全固体二次電池に用いられることがより好ましい。

【0030】

### B. 全固体二次電池

図2は本発明の全固体二次電池の一例を示す概略断面図である。

本発明の全固体二次電池20は、正極活物質を含有する正極活物質層11と、負極活物質を含有する負極活物質層12と、正極活物質層1および負極活物質層12の間に形成され、硫化物固体電解質材料を含有する固体電解質層13とを有する。全固体二次電池20は、通常、正極活物質層11の集電を行なう正極集電体14と負極活物質層12の集電を行なう負極集電体15とを有する。また、本発明においては、負極活物質が上述した「A. 負極活物質」の項で説明した負極活物質であることを特徴とする。

【0031】

本発明によれば、負極活物質層が上述した負極活物質を含有することにより、耐熱性が向上された全固体二次電池とすることができる。

以下、本発明の全固体二次電池の各構成について説明する。

【0032】

#### 1. 負極活物質層

本発明に用いられる負極活物質層は、上述した「A. 負極活物質」に記載の負極活物質を含有する。本発明に用いられる負極活物質の詳細については、上述したため、ここでの記載は省略する。

【0033】

負極活物質層における負極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、40重量% ~ 99重量%の範囲内であることが好ましい。

【0034】

負極活物質層は、負極活物質の他に、硫化物固体電解質材料を含有することが好ましい。硫化物固体電解質材料としては、例えば、 $\text{LiI}$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}$ - $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI}$ - $\text{LiBr}$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ - $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ - $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$ - $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ - $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$ -

10

20

30

40

50

$\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{B}_2\text{S}_3 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{Z}_m\text{S}_n$  (ただし、 $m$ 、 $n$ は正の数。 $Z$ は、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ga}$ のいずれか。)、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2 - \text{Li}_x\text{MO}_y$  (ただし、 $x$ 、 $y$ は正の数。 $M$ は、 $\text{P}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{In}$ のいずれか。)等が挙げられる。なお、「 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 」の記載は、 $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ を含む原料組成物を用いてなる硫化物固体電解質材料を意味し、他の記載についても同様である。

#### 【0035】

硫化物固体電解質材料は、例えば、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 骨格を有していても良く、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨格を有していても良く、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ 骨格を有していても良い。 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 骨格を有する硫化物固体電解質材料としては、例えば、 $\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{LiI} - \text{LiBr} - \text{Li}_3\text{PS}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ を挙げることができる。また、 $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ 骨格を有する硫化物固体電解質材料としては、例えば、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ を挙げることができる。また、硫化物固体電解質材料としては、例えば、 $\text{Li}_{(4-x)}\text{Ge}_{(1-x)}\text{P}_x\text{S}_4$  ( $x$ は、 $0 < x < 1$ を満たす)で表わされるLGPS等を用いることもできる。

10

#### 【0036】

本発明における硫化物固体電解質材料としては、P元素を含む硫化物固体電解質材料であることが好ましく、硫化物固体電解質材料は、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ を主成分とする材料であることがより好ましい。さらに、硫化物固体電解質材料は、ハロゲン( $\text{F}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Br}$ 、 $\text{I}$ )を含有していても良い。

20

#### 【0037】

また、硫化物固体電解質材料が $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 系である場合、 $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ の割合は、モル比で、 $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 50 : 50 \sim 100 : 0$ の範囲内であることが好ましく、中でも $\text{Li}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 = 70 : 30 \sim 80 : 20$ であることが好ましい。

#### 【0038】

また、硫化物固体電解質材料は、硫化物ガラスであっても良く、結晶化硫化物ガラスであっても良く、固相法により得られる結晶質材料であっても良い。なお、硫化物ガラスは、例えば原料組成物に対してメカニカルミリング(ボールミル等)を行うことにより得ることができる。また、結晶化硫化物ガラスは、例えば硫化物ガラスを結晶化温度以上の温度で熱処理を行うことにより得ることができる。また、硫化物固体電解質材料の常温(25)におけるイオン伝導度(例えば、 $\text{Li}$ イオン伝導度)は、例えば、 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上であることがより好ましい。イオン伝導度は交流インピーダンス法により測定することができる。

30

#### 【0039】

本発明における硫化物固体電解質材料の形状としては、例えば真球状、楕円球状等の粒子形状、薄膜形状等が挙げられる。硫化物固体電解質材料が粒子形状である場合、その平均粒径( $D_{50}$ )は、特に限定されるものではないが、 $40 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20 \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。一方、平均粒径は、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。なお、平均粒径は、例えば、粒度分布計により決定できる。

40

#### 【0040】

本発明に用いられる負極活物質層における硫化物固体電解質材料の含有量は、例えば、1重量%~90重量%の範囲内であることが好ましく、10重量%~80重量%の範囲内であることがより好ましい。

#### 【0041】

本発明における負極活物質層は、上述した負極活物質および硫化物固体電解質材料の他に、導電化材および結着材の少なくとも一つをさらに含有していても良い。導電化材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンファイバー(VGCF)等の炭素材料、ニッケル、アルミニウム、SUS等が挙げられる。また、負極活物質

50

層は、導電化材を含有していなくても良い。結着材としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン ( P V d F )、ポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) 等のフッ素含有結着材、スチレンブタジエンゴム ( S B R )、ブタジエンゴム ( B R )、アクリレートブタジエンゴム ( A B R ) 等が挙げられる。負極活物質層の厚さは、目的とする全固体二次電池の構成によって異なるものであるが、例えば、 $0.1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

#### 【0042】

負極活物質層の容量と正極活物質層の容量との比率としては、例えば、負極活物質層の容量が正極活物質層の容量よりも大きいことが好ましい。短絡発生を抑制することができるからである。容量比として、例えば、正極活物質層：負極活物質層 = 1 : 1.01 ~ 1 : 5 の範囲内である。また、容量比としては、例えば、正極活物質層：負極活物質層 = 1 : 2 であっても良い。

10

#### 【0043】

### 2. 固体電解質層

本発明に用いられる固体電解質層は、硫化物固体電解質材料を含有する。

硫化物固体電解質材料の具体例については、上述した硫化物固体電解質材料と同様であるので、ここでの記載は省略する。

#### 【0044】

固体電解質層における硫化物固体電解質材料の含有量は、例えば、10重量% ~ 100重量% の範囲内であることが好ましく、50重量% ~ 100重量% の範囲内であることがより好ましい。

20

#### 【0045】

固体電解質層は、上述した材料の他にも、結着材を含有していても良い。結着材については、上述した内容と同様であるため、ここでの説明は省略する。固体電解質層の厚さは、目的とする全固体二次電池の構成によって異なるものであるが、例えば、 $0.1 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 300 \mu\text{m}$  の範囲内であることがより好ましい。

#### 【0046】

### 3. 正極活物質層

本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層であり、必要に応じて、固体電解質材料、導電化材および結着材の少なくとも一つを含有していても良い。なお、導電化材および結着材については、上述した内容と同様であるため、ここでの説明は省略する。

30

#### 【0047】

正極活物質の種類は、全固体二次電池の種類に応じて適宜選択され、例えば、酸化物活物質、硫化物活物質等が挙げられる。酸化物活物質としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  等の岩塩層状活物質、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  等のスピネル型活物質、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$  等のオリビン型活物質、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MnSiO}_4$  等の Si 含有活物質等が挙げられる。また上記以外の酸化物活物質としては、例えば  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  が挙げられる。

40

#### 【0048】

正極活物質の形状は、例えば粒子状、薄膜状等が挙げられる。正極活物質が粒子状である場合、その平均粒径 ( $D_{50}$ ) は、例えば、 $1 \text{nm} \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましく、中でも  $10 \text{nm} \sim 30 \mu\text{m}$  の範囲内であることが好ましい。

正極活物質層における正極活物質の含有量は、特に限定されるものではないが、例えば、40重量% ~ 99重量% の範囲内であることが好ましい。

#### 【0049】

正極活物質層は、正極活物質の他に、硫化物固体電解質材料を含有していても良い。硫化物固体電解質材料の具体例については、上述した硫化物固体電解質材料と同様であるの

50

で、ここでの記載は省略する。本発明に用いられる正極活物質層における硫化物固体電解質材料の含有量は、例えば、1重量%～90重量%の範囲内であることが好ましく、10重量%～80重量%の範囲内であることがより好ましい。

【0050】

本発明における正極活物質層の厚さは、目的とする全固体二次電池の構成によって異なるものであるが、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ ～ $1000\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0051】

#### 4. その他の構成

また、本発明の全固体二次電池は、正極活物質層、負極活物質層および固体電解質層を少なくとも有する。さらに通常は、正極活物質の集電を行う正極集電体、および負極活物質の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えば、SUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタン、およびカーボン等が挙げられる。一方、負極集電体の材料としては、例えば、SUS、銅、ニッケル、およびカーボン等が挙げられる。また、本発明の全固体二次電池は、電池ケースや、外装体を有していても良い。

【0052】

#### 5. 全固体二次電池

本発明の全固体二次電池は、例えばリチウム全固体二次電池であることが好ましい。本発明の全固体二次電池を車載用電池として用いる場合、対象となる車両としては、電池を搭載しエンジンを搭載しない電気自動車や、電池およびエンジンの双方を搭載するハイブリッド自動車等が挙げられる。本発明の全固体二次電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等が挙げられる。

【0053】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0054】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

【0055】

[実施例]

(硫化物固体電解質材料の作製)

出発原料として、硫化リチウム( $\text{Li}_2\text{S}$ )、五硫化二リン( $\text{P}_2\text{S}_5$ )およびヨウ化リチウム( $\text{LiI}$ )を用いた。次に、Ar雰囲気下(露点 $-70^\circ\text{C}$ )のグローブボックス内で、 $\text{Li}_2\text{S}$ および $\text{P}_2\text{S}_5$ を、 $75\ \text{Li}_2\text{S} \cdot 25\ \text{P}_2\text{S}_5$ のモル比( $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 、オルト組成)となるように秤量した。次に、 $\text{LiI}$ が10mol%となるように、 $\text{LiI}$ を秤量した。この混合物2gを、遊星型ボールミルの容器(45cc、 $\text{ZrO}_2$ 製)に投入し、脱水ヘプタン(水分量30ppm以下、4g)を投入し、さらに $\text{ZrO}_2$ ボール(φ=5mm、53g)を投入し、容器を完全に密閉した(Ar雰囲気)。この容器を遊星型ボールミル機(フリッチュ製P7)に取り付け、台盤回転数500rpmで、1時間処理および15分休止のメカニカルミリングを40回行った。その後、得られた試料を、ホットプレート上でヘプタンを除去するように乾燥させ、硫化物固体電解質材料を得た。合成された硫化物固体電解質材料の組成は、 $10\ \text{LiI} \cdot 90(0.75\ \text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\ \text{P}_2\text{S}_5)$ であった。

【0056】

合成された硫化物固体電解質材料を、下記の方法により微粒子化および結晶化することにより、平均粒径 $3.1\ \text{nm}$ の硫化物固体電解質材料を得た。

硫化物固体電解質材料と、脱水ヘプタン(関東化学製)及びジブチルエーテルとの合計重量が10gであり、かつ、当該合計重量に占める硫化物固体電解質材料の重量の割合が10重量%となるように調製した。硫化物固体電解質材料、脱水ヘプタン、及びジブチルエーテルと、 $\text{ZrO}_2$ ボール(φ=1mm)40gとを、45mlの $\text{ZrO}_2$ ポットに投入

10

20

30

40

50

し、ポットを完全に密閉した (Ar 雰囲気)。このポットを遊星型ボールミル機 (フリッチュ製 P7) に取り付け、自公回転数 150 rpm にて、20 時間の湿式メカニカルミリングを行うことにより、硫化物固体電解質材料を粉碎し、微粒子化させた。

アルミニウム製のシャーレの上に、微粒子化で微粒子状にされた硫化物固体電解質材料を 1 g 配置し、180 ° に加熱したホットプレート上で 2 時間に亘って保持することにより、微粒子状の硫化物固体電解質材料を結晶化させた。

#### 【0057】

(正極合材の作製)

エタノール溶媒に、等モルの  $\text{LiOC}_2\text{H}_5$  及び  $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$  を溶解させて作製した組成物を、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (日亜化学工業株式会社) の表面に、転動流動コーティング装置 (SFP-01、株式会社パウレック製) を用いてスプレーコートした。その後、コーティングされた  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  を、350 °、大気圧下で 1 時間に亘って熱処理することにより、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (活物質) の表面に  $\text{LiNbO}_3$  の層 (被覆層) を形成し、正極活物質を作製した。正極活物質の平均粒径 ( $D_{50}$ ) は 5  $\mu\text{m}$  であった。得られた正極活物質 5.2 g、硫化物固体電解質材料 1.7 g、導電化材として気相法炭素繊維 (VGCF (登録商標)) 1 g、脱水ヘプタン (関東化学株式会社) 1.5 g、PVDF (バインダー) 0.4 g を秤量した。各成分を、十分に混合して正極合材スラリーを得た。Al 箔に正極合材スラリーを塗工し、乾燥させて正極合材を得た。Al 箔から正極合材をかきとり回収した。

#### 【0058】

(負極合材の作製)

グラファイト (三菱化学株式会社製) の表面上に、バレルスパッタ法を用いて、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を成膜し、平均厚さ 10 nm の被覆層を形成して、負極活物質を得た。

負極活物質 3.6 g と、硫化物固体電解質材料 2.5 g、PVDF (バインダー) 0.5 g を秤量した。各成分を、十分に混合して負極合材スラリーを得た。Cu 箔に負極合材スラリーを塗工し乾燥させて負極合材を得た。Cu 箔から負極合材をかきとり回収した。

#### 【0059】

(固体電解質合材の作製)

硫化物固体電解質材料とバインダー (ABR) とを、硫化物固体電解質材料 : ABR = 98 : 2 (体積比) で混合して、固体電解質合材 (セパレータ) を得た。

#### 【0060】

(DSC 測定試料の作製)

正極合材 100 mg、固体電解質合材 100 mg を秤量した。また、負極合材 80 mg を秤量した。負極合材の量は、後述する正極活物質層の容量と負極活物質層の容量との比率が正極活物質層 : 負極活物質層 = 1 : 1.1 となるように調整した (図 3 (a-1)、(a-2) および (a-3))。

#### 【0061】

正極合材を分割可能な 10 mm のペレット治具に入れ、4 t on で 1 分間プレスして正極合材層 1 a を得た (図 3 (b-1))。また、硫化物固体電解質材料をケース (マコーン) 内に入れ、4.3 t on で 1 分間プレスして固体電解質層 3 を得た (図 3 (b-2))。負極合材についても正極合材と同様にプレスして負極合材層 2 a を得た (図 3 (b-3))。ケース内で、正極合材層 1 a、固体電解質層 3 および負極合材層 2 a を組み付けし、6 N にて拘束して、セルを得た (図 3 (c))。また、正極集電体として Al 箔、負極集電体として Cu 箔を配置して、評価用電池を得た。

#### 【0062】

得られた評価用電池を SOC 100% まで充電処理した (図 3 (d))。充電条件は、定電流充電 - 定電流放電 (CC - CV 充電)、充電電流レート : 1/30 C 充電、充電停止電圧 : 4.55 V、温度 : 25 °、雰囲気 : Ar とした。

充電処理後、評価用電池をばらし、充電正極合材 1 b および充電負極合材 2 b (試料)

を得た（図3（e））。

【0063】

[比較例]

負極活物質として、被覆層を有しないグラファイト（三菱化学株式会社製）を用いたこと以外は、実施例と同様に評価用電池および充電負極合材を得た。

【0064】

下記表1は、実施例および比較例の評価用電池の構成を示す。

【0065】

【表1】

		実施例	比較例
正極集電体		Al箔	Al箔
正極活物質層	正極活物質	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
	固体電解質	硫化物固体電解質材料	硫化物固体電解質材料
	バインダー	PVDF	PVDF
	導電化材	VGCF	VGCF
固体電解質層	固体電解質	硫化物固体電解質材料	硫化物固体電解質材料
	バインダー	ABR	ABR
負極活物質層	負極活物質	炭素+被覆層	炭素
	固体電解質	硫化物固体電解質材料	硫化物固体電解質材料
	バインダー	PVDF	PVDF
	導電化材	—	—
負極集電体		Cu箔	Cu箔

10

【0066】

[評価]

実施例および比較例の充電負極合材のDSCを測定した。測定条件は、昇温速度10/min、Ar雰囲気、測定温度50～500、使用するパン：SUSパン（金メッキ）とした。結果を図4に示す。

【0067】

図4に示すように、比較例では、286.9に発熱ピークが検出された。一方、実施例では、335.6に発熱ピークが検出された。よって、活物質粒子に被覆層を形成することで、電池の耐熱性が約50向上することが確認できた。

20

30

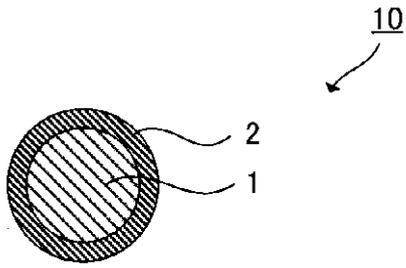
【符号の説明】

【0068】

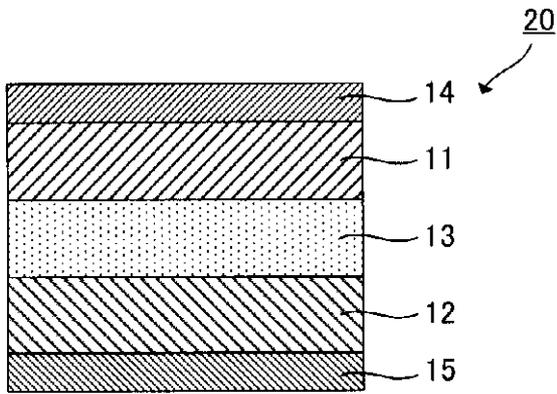
- 1 ... 活物質粒子
- 2 ... 被覆層
- 10 ... 負極活物質
- 11 ... 正極活物質層
- 12 ... 負極活物質層
- 13 ... 固体電解質層
- 14 ... 正極集電体
- 15 ... 負極集電体
- 20 ... 全固体二次電池

40

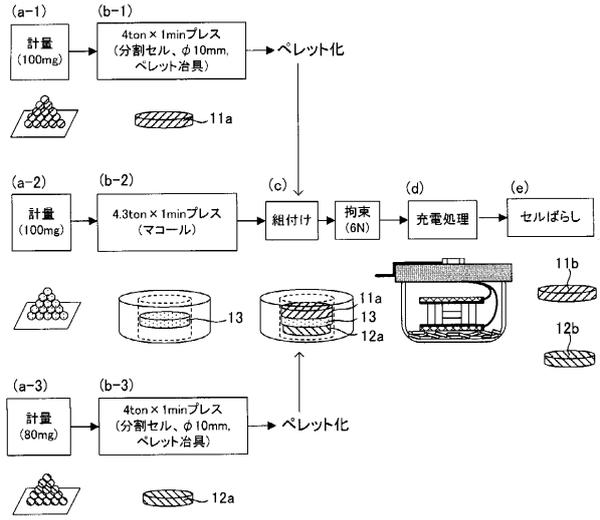
【図1】



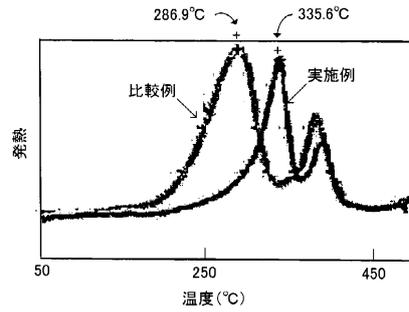
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 杉浦 功一  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 藤巻 寿隆  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 高橋 真由

- (56)参考文献 特開2008-027581(JP,A)  
特開2003-059492(JP,A)  
特開2014-011028(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- |      |       |   |         |
|------|-------|---|---------|
| H01M | 4/00  | - | 4/62    |
| H01M | 10/05 | - | 10/0587 |