

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6112152号
(P6112152)

(45) 発行日 平成29年4月12日 (2017. 4. 12)

(24) 登録日 平成29年3月24日 (2017. 3. 24)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0562 (2010. 01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 10/0585 (2010. 01)	HO 1 M 10/0585
HO 1 M 2/16 (2006. 01)	HO 1 M 2/16 L
	HO 1 M 2/16 P

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-149131 (P2015-149131)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成27年7月29日 (2015. 7. 29)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(62) 分割の表示	特願2013-206422 (P2013-206422) の分割	(74) 代理人	100129838 弁理士 山本 典輝
原出願日	平成25年10月1日 (2013. 10. 1)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(65) 公開番号	特開2015-216127 (P2015-216127A)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
(43) 公開日	平成27年12月3日 (2015. 12. 3)	(72) 発明者	▲辻▼子 曜 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
審査請求日	平成27年7月29日 (2015. 7. 29)	(72) 発明者	小熊 泰正 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】 二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極及び負極と、これらの間に配置される電解質層と、を有し、
前記電解質層は、前記正極側に配置される正極側電解質層、及び、該正極側電解質層と前記負極との間に配置される負極側電解質層を備え、
前記正極及び前記正極側電解質層は接しており、
前記負極及び前記負極側電解質層は接しており、
前記電解質層は、互いに接している前記正極側電解質層及び前記負極側電解質層の二層構造であり、
前記正極側電解質層は、テトラフルオロエチレンを含有したフッ素系共重合体を有する
バインダーと、電解質と、からなり、
前記負極側電解質層は、ブタジエンゴム系バインダーと、電解質と、からなり、
前記正極側電解質層に含有される前記電解質、及び、前記負極側電解質層に含有される前記電解質が、固体電解質である、二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

難燃性の固体電解質を用いた固体電解質層を有する金属イオン二次電池（例えば、リチウムイオン二次電池等。以下において「全固体電池」ということがある。）は、安全性を確保するためのシステムを簡素化しやすい等の長所を有している。

【0003】

このような全固体電池に関する技術として、例えば特許文献1には、フッ化ビニリデンとテトラフルオロエチレンを含む共重合体をバインダーとし、硫化物系固体電解質を用いたリチウム二次電池が開示されている。また、特許文献2には、集電体の表面に、活物質粒子とスチレンブタジエンゴムを含むバインダーと第1溶媒とを含む塗料を塗布することにより該塗料からなる塗膜を形成する工程と、固体高分子電解質とポリフッ化ビニリデンを含むバインダーと第3溶媒とを含む塗料を、上記塗膜に塗布する工程と、を有する電極の製造方法が開示されている。また、特許文献3には、正極と、該正極上に配置される、2層以上の多層構造を有する固体電解質層と、該固体電解質層上に配置される負極と、を備える固体電解質電池が開示されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2013-62228号公報

【特許文献2】特開2010-61912号公報

【特許文献3】特開2000-285929号公報

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

例えば特許文献1に開示されている技術において、フッ化ビニリデン共重合体として、フッ化ビニリデン及びテトラフルオロエチレンの共重合体を用いると、負極活物質に金属イオンが吸蔵されたり負極活物質から金属イオンが放出されたりする電位環境（以下において、「負極電位」ということがある。）において、テトラフルオロエチレンの還元反応が生じる。その結果、電池の容量が低下するため、電池の性能を向上させ難いという問題があった。この問題を解決するために、例えば、特許文献1に開示されている高分子に代えて、特許文献2に開示されているスチレンブタジエンゴムを用いることが考えられる。しかしながら、スチレンブタジエンゴムを用いて作製した電解質層は、特許文献1に開示されている高分子を用いて作製した電解質層よりも、金属イオンの伝導性が低くなりやすい。したがって、特許文献2に開示されている技術を用いても、電池の性能を向上させ難い。この問題は、特許文献1乃至特許文献3に開示されている技術を組み合わせても、解決することが困難であった。

30

【0006】

そこで本発明は、性能を向上させることが可能な二次電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討の結果、(1)テトラフルオロエチレン（以下において、「TFE」ということがある。）及びポリフッ化ビニリデン（以下において、「PVdF」ということがある。）を有するバインダーを含有する電解質（以下において、負極電位で金属イオンと反応することにより化合物を形成する元素を含む単量体、及び、PVdFを有する高分子のバインダーを含有する電解質を、「PVdF電解質」ということがある。）と負極とを接触させると、負極電位においてPVdF電解質に含まれている単量体（上記例ではTFE）の還元反応が生じること、(2)PVdF電解質と負極との間に、ブタジエン系ゴム（以下において、「BRゴム」ということがある。）を含有する電解質（以下において、「BR電解質」ということがある。）を配置することにより、上記単量体の還元反応を防止することが可能になること、(3)PVdF電解質及びBR電解質の二層構造の電解質は、当該二層構造の電解質と同じ厚さのBR電解質よりも金属イオンの伝導性

40

50

が優れていること、を知見した。本発明は、当該知見に基づいて完成させた。

【0008】

上記課題を解決するために、本発明は以下の手段をとる。すなわち、

本発明は、正極及び負極と、これらの間に配置される電解質層と、を有し、該電解質層は、正極側に配置される正極側電解質層、及び、該正極側電解質層と負極との間に配置される負極側電解質層を備え、正極及び正極側電解質層は接しており、負極及び負極側電解質層は接しており、電解質層は、互いに接している正極側電解質層及び負極側電解質層の二層構造であり、正極側電解質層は、テトラフルオロエチレン(TFE)を含有したフッ素系共重合体を有するバインダーと、電解質と、からなり、負極側電解質層は、ブタジエンゴム系バインダーと、電解質と、からなる、二次電池である。

10

【0009】

ここに、本発明において、「二次電池」は、液体状の電解質を用いる形態であっても良く、固体状の電解質を用いる形態であっても良い。また、「テトラフルオロエチレン(TFE)を含有したフッ素系共重合体を有するバインダー」とは、例えば、正極側電解質層のバインダーとして、テトラフルオロエチレン及びヘキサフルオロプロピレンを重合させたフッ化ビニリデン樹脂が用いられることを言う。また、本発明において、ブタジエンゴム系バインダーとは、バインダー(結着材)として使用されるブタジエンゴムのほか、ブタジエンゴムを他のモノマーと共重合させたポリマーを用いた、例えばアクリレートブタジエンゴム(ABR)やスチレンブタジエンゴム(SBR)等のバインダーをいう。

【0010】

上記形態の二次電池では、PVdF電解質と負極との間にBR電解質が配置されるので、負極電位において、電池の容量低下の原因になる反応を防止することが可能になる。また、PVdF電解質を用いることにより、金属イオンの伝導性能を高めることが可能であり、PVdF電解質及びBR電解質を用いた二層構造の電解質層は、二次電池の電解質層に求められる強度の条件も満たすことができる(以下において、PVdF電解質を用いた電解質層を「PVdF電解質層」ということがあり、PVdF電解質を用いることなくBR電解質を用いた電解質層を「BR電解質層」ということがある。)。したがって、上記形態にすることにより、容量、金属イオンの伝導性能、及び、強度を一定以上にすることが可能になるので、二次電池の性能を向上させることが可能になる。

20

【0011】

また、上記本発明において、正極側電解質層に含有される電解質、及び、負極側電解質層に含有される電解質が、固体電解質であっても良い。固体電解質を用いた電解質層(固体電解質層)の作製時には、バインダーが使用されることが多い。全固体電池の固体電解質層に、本発明における正極側電解質層及び負極側電解質層が含まれていることにより、容量、金属イオンの伝導性能、及び、強度を一定以上にすることが可能になるので、本発明の二次電池の一形態である全固体電池の性能を向上させることが可能になる。

30

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、性能を向上させることが可能な二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

40

【0013】

【図1】本発明の二次電池の一形態を説明する図である。

【図2】正極側電解質層4を説明する図である。

【図3】負極側電解質層5を説明する図である。

【図4】従来の全固体電池90を説明する図である。

【図5】テトラフルオロエチレンの還元反応を説明する図である。

【図6】バインダーの添加量と固体電解質層の強度及びイオン伝導度との関係を説明する図である。

【図7】電極体Aを説明する図である。

【図8A】曲げ強度測定試験を説明する斜視図である。

50

【図 8 B】曲げ強度測定試験を説明する断面図である。

【図 8 C】曲げ強度測定試験を説明する断面図である。

【図 9】曲げ強度測定試験の結果を説明する図である。

【図 10】イオン伝導度測定試験の結果を説明する図である。

【図 11】容量測定試験の結果を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、図面を参照しつつ、本発明について説明する。なお、以下の説明では、本発明の二次電池の一形態である、正極と負極との間をリチウムイオンが移動する全固体電池を主に例示するが、本発明は以下に示す形態に限定されない。

10

【0015】

図 1 は、本発明の二次電池の一形態である全固体電池 10 を説明する図である。図 1 では、正極 1 に接続される正極集電体、及び、負極 2 に接続される負極集電体等の記載を省略している。図 1 に示したように、全固体電池 10 は、正極 1 及び負極 2 と、これらの間に配置された電解質層 3 と、を有している。正極 1 には、リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質、及び、固体電解質が含有されており、負極 2 には、グラファイト等の、リチウムイオンを吸蔵放出可能な公知の負極活物質、及び、固体電解質が含有されている。そして、電解質層 3 は、正極 1 側に配置された正極側電解質層 4、及び、該正極側電解質層 4 と負極 2 との間に配置された負極側電解質層 5 を備えている。

【0016】

図 2 は、正極側電解質層 4 に含有されているバインダー 4 a 及び固体電解質 6 を説明する図であり、図 3 は、負極側電解質層 5 に含有されているブタジエンゴム 5 a 及び固体電解質 6 を説明する図である。図 2 は正極側電解質層 4 の一部を拡大して示す図であり、図 3 は負極側電解質層 5 の一部を拡大して示す図である。図 2 及び図 3 では、バインダー及び固体電解質を簡略化して示している。

20

図 2 に示したように、正極側電解質層 4 は、テトラフルオロエチレン (TFE) を含有したフッ素系共重合体を含むバインダー 4 a と、固体電解質 6 と、を含有する固体電解質層である。これに対し、図 3 に示したように、負極側電解質層 5 は、バインダーとして機能するブタジエンゴム 5 a と、固体電解質 6 とを含有する固体電解質層である。すなわち、正極側電解質層 4 及び負極側電解質層 5 は、それぞれ、PVdF 電解質層及び BR 電解質層であり、全固体電池 10 では、PVdF 電解質層である正極側電解質層 4 と負極 2 との間に、BR 電解質層である負極側電解質層 5 が配置されている。

30

【0017】

図 4 は、従来全固体電池 90 を説明する図である。図 4 において、全固体電池 10 と同様の構成には、図 1 で使用した符号と同一符号を付し、その説明を適宜省略する。図 4 では、正極 1 に接続される正極集電体、及び、負極 2 に接続される負極集電体等の記載を省略している。

図 4 に示したように、全固体電池 90 は、正極 1 及び負極 2 と、これらの間に配置された固体電解質層 91 と、を有し、固体電解質層 91 は、バインダーとして機能する、テトラフルオロエチレン (TFE) を含有したフッ素系共重合体と、固体電解質とを含有している。PVdF 電解質層である固体電解質層 91 と負極 2 とが直接接触している全固体電池 90 を作動させると、負極電位において、固体電解質層 91 と負極 2 との接触界面で、固体電解質層 91 に含有されているテトラフルオロエチレン (TFE) とリチウムとが反応する。この反応を図 5 に示す。

40

【0018】

図 5 に示した反応が生じると、TFE が還元され、且つ、フッ化リチウムが生成する。生成されたフッ化リチウムは、正極活物質や負極活物質に吸蔵放出されないため、この反応が生じると、電池の容量が低下する。したがって、PVdF 電解質層である固体電解質層 91 と負極 2 とが直接接触している全固体電池 90 は、容量が低下しやすい。

【0019】

50

これに対し、図1に示したように、全固体電池10は、PVdF電解質層である正極側電解質層4と負極2との間に、BR電解質層である負極側電解質層5が配置されている。そのため、負極側電解質層5によって、PVdF電解質層である正極側電解質層4と負極2との接触が防止されている。全固体電池10のように、PVdF電解質層と負極との接触が防止されると、負極電位になっても、フッ化リチウムの生成反応（正極と負極との間を移動する金属イオンが正極活物質や負極活物質に吸蔵放出されない形態へと変化する反応）は生じない。この反応を防止することにより、容量低下を防止することが可能なので、全固体電池10は、全固体電池90よりも容量を向上させることが可能になる。

【0020】

さらに、全固体電池10は、PVdF電解質層である正極側電解質層4を有している。PVdF電解質層を用いることにより、電解質層3の強度及びイオン伝導度を一定水準以上に維持しやすくなる。したがって、本発明によれば、容量、金属イオンの伝導性能、及び、強度を一定以上にすることによって、性能を向上させた全固体電池10を提供することが可能になる。なお、一般に、電解質層の強度とイオン伝導度とは背反の関係にあり、短絡を防止する等の観点から、電解質層の強度を一定以上にすることが求められる。テトラフルオロエチレン（TFE）を含有したフッ素系共重合体の添加量と、後述する曲げ強度測定試験と同様の試験を行った時に電解質層に亀裂が生じたことを確認できた変位及びイオン伝導度との関係を、図6に示す。図6の左側の縦軸は変位（mm）、右側の縦軸はイオン伝導度（S/cm）であり、横軸は高分子の添加量（vol%）である。図6の右肩上がりの線が変位の結果であり、右肩下がりの線がイオン伝導度の結果である。なお、図6に示した変位と電解質層の強度とは関係しており、亀裂が生じ始める変位が大きいほど、電解質層は高強度であると考えることができる。図6に示したように、電解質層（固体電解質層）に含有させるバインダーの量を増大させると、強度を向上させやすくなる反面、イオン伝導度が低下しやすくなる。

【0021】

本発明において、正極及び負極の形態は特に限定されず、正極に接続される正極集電体、及び、負極に接続される負極集電体の形態も特に限定されない。

【0022】

正極に含有させる正極活物質としては、二次電池で使用可能な公知の正極活物質を適宜用いることができる。そのような正極活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、ニッケル酸リチウム（ LiNiO_2 ）、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等の岩塩層状型活物質、マンガン酸リチウム（ LiMn_2O_4 ）、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$ 等のスピネル型活物質、 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 等のオリビン型活物質等を挙げることができる。正極活物質の形状は、例えば粒子状や薄膜状等にすることができる。正極活物質の平均粒径（ D_{50} ）は、例えば1nm以上であることが好ましく、10nm以上であることがより好ましい。さらに、正極活物質の平均粒径（ D_{50} ）は、例えば100 μm 以下であることが好ましく、30 μm 以下であることがより好ましい。正極層における正極活物質の含有量は、特に限定されないが、質量%で、例えば40%以上99%以下とすることが好ましい。

【0023】

また、正極には、二次電池の正極に含有させることが可能な公知のバインダーを用いることができる。そのようなバインダーとしては、ブタジエン系ゴム、フッ素系樹脂およびゴムを例示することができる。

【0024】

さらに、正極には、導電性を向上させる導電材が含有されていてもよい。正極に含有させることが可能な導電材としては、気相成長炭素繊維、アセチレンブラック（AB）、ケッチェンブラック（KB）、カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバー（CNF）等の炭素材料のほか、二次電池の使用時の環境に耐えることが可能な金属材料を例示することができる。

【0025】

10

20

30

40

50

また、例えば、本発明の二次電池が全固体電池である場合、固体電解質層のみならず、正極や負極にも、必要に応じて、全固体電池に使用可能な公知の固体電解質を含有させることができる。そのような固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 等の酸化物系非晶質固体電解質、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 等の硫化物系非晶質固体電解質、 LiI 、 Li_3N 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (w は $w < 1$)、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等の結晶質固体電解質、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 等のガラスセラミックスや $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.25}\text{Ge}_{0.76}\text{S}_4$ 等のthio-LISIO系の結晶等の硫化物系結晶質固体電解質等を例示することができる。ただし、全固体電池の性能を高めやすい全固体電池用電極を製造可能な形態にする等の観点から、固体電解質は硫化物固体電解質（硫化物系非晶質固体電解質や硫化物系結晶質固体電解質）を用いることが好ましい。

【0026】

上記正極活物質、及び、固体電解質等を液体に分散して調整したスラリー状の正極組成物を用いて正極を作製する場合、使用可能な液体としてはヘプタン等を例示することができる。無極性溶媒を好ましく用いることができる。また、正極の厚さは、例えば $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。さらに、正極の厚さは、 1mm 以下であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0027】

負極に含有させる負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを吸蔵放出可能な公知の負極活物質を適宜用いることができる。そのような負極活物質としては、例えば、カーボン活物質、酸化物活物質、及び、金属活物質等を挙げることができる。カーボン活物質は、炭素を含有していれば特に限定されず、例えばメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)、高配向性グラファイト(HOPG)、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げることができる。酸化物活物質としては、例えば Nb_2O_5 、 SiO 等を挙げることができる。金属活物質としては、例えば In 、 Al 、 Si 、及び、 Sn 等を挙げることができる。また、負極活物質として、リチウム含有金属活物質を用いても良い。リチウム含有金属活物質としては、少なくとも Li を含有する活物質であれば特に限定されず、 Li 金属であっても良く、 Li 合金であっても良い。 Li 合金としては、例えば、 Li と、 In 、 Al 、 Si 、及び、 Sn の少なくとも一種とを含有する合金を挙げることができる。負極活物質の形状は、例えば粒子状、薄膜状等に行うことができる。負極活物質の平均粒径(D_{50})は、例えば 1nm 以上であることが好ましく、 10nm 以上であることがより好ましい。さらに、負極活物質の平均粒径(D_{50})は、例えば $100\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、負極における負極活物質の含有量は、特に限定されないが、質量%で、例えば 40% 以上 99% 以下とすることが好ましい。

【0028】

さらに、負極には、導電性を向上させる導電材が含有されていても良い。負極に含有させることが可能な導電材としては、正極に含有させることが可能な上記導電材等を例示することができる。また、液体に上記負極活物質等を分散して調整したスラリー状の負極組成物を用いて負極を作製する場合、負極活物質等を分散させる液体としては、ヘプタン等を例示することができる。無極性溶媒を好ましく用いることができる。また、負極の厚さは、例えば $0.1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましい。さらに、負極の厚さは、 1mm 以下であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0029】

また、本発明の二次電池が全固体電池の場合、電解質層(PVdF電解質層及びBR電解質層)の両方。以下において、本発明の二次電池が全固体電池である場合であって、且つ

10

20

30

40

50

、P V d F 電解質層及びB R 電解質層に共通する説明をする場合、P V d F 電解質層及びB R 電解質層をまとめて「固体電解質層」ということがある。)には、全固体電池に使用可能な公知の固体電解質を適宜用いることができる。そのような固体電解質としては、正極や負極に含有させることが可能な上記固体電解質等を例示することができる。このほか、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。ただし、高出力化を図りやすくするために、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。また、液体に上記固体電解質等を分散して調整したスラリー状の固体電解質組成物を基材に塗布する過程を経てP V d F 電解質層を作製する場合、固体電解質等を分散させる液体としては、酪酸ブチル等を例示することができる。また、液体に上記固体電解質等を分散して調整したスラリー状の固体電解質組成物を基材に塗布する過程を経てB R 電解質層を作製する場合、固体電解質等を分散させる液体としては、ヘプタン等を例示することができる。固体電解質層における固体電解質材料の含有量は、質量%で、例えば60%以上、中でも70%以上、特に80%以上であることが好ましい。固体電解質層の厚さ(ここでは、P V d F 電解質層及びB R 電解質層の合計厚さ。以下において同じ。)は、電池の構成によって大きく異なるが、例えば、0.1 μm 以上であることが好ましく、1 μm 以上であることがより好ましい。さらに、固体電解質層の厚さは、1 mm以下であることが好ましく、100 μm 以下であることがより好ましい。本発明において、イオン伝導性を高めやすい形態にする観点からは、B R 電解質層の厚さをP V d F 電解質層の厚さよりも薄くすることが好ましい。

10

20

【0030】

本発明において、P V d F 電解質層には、テトラフルオロエチレン(T F E)を含有したフッ素系共重合体を有するバインダーを用いる。P V d F 電解質層に使用可能な、テトラフルオロエチレン(T F E)を含有したフッ素系共重合体は、負極電位においてテトラフルオロエチレン(T F E)が図5に示した還元反応をするフッ素系共重合体であれば、特に限定されない。そのようなフッ素系共重合体としては、例えば、フッ化ビニリデン単量体単位とテトラフルオロエチレン単量体単位とヘキサフルオロプロピレン単量体単位とを所定の割合で含有させたフッ素系共重合体のほか、フッ化ビニリデン系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン(P T F E)等のフッ素系ポリマー等を例示することができる。

30

【0031】

また、本発明において、B R 電解質層には、ブタジエン系ゴムバインダーを用いる。B R 電解質層に使用可能なブタジエン系ゴムバインダーとしては、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)、スチレンブタジエンゴム(S B R)等を例示することができる。

【0032】

また、正極集電体や負極集電体は、二次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。正極集電体及び負極集電体の形態は特に限定されず、公知の形態にすることができる。本発明において、正極集電体や負極集電体の形態は、例えば、箔状やメッシュ状等にすることができる。

40

【0033】

また、本発明の二次電池は、正極、電解質層、及び、負極等が外装体に收容される形態にすることができる。本発明で使用可能な外装体としては、二次電池で使用可能な公知の外装体を用いることができる。そのような外装体としては、樹脂製のラミネートフィルムや、樹脂製のラミネートフィルムに金属を蒸着させたフィルムのほか、ステンレス鋼製の筐体等を例示することができる。

【0034】

本発明に関する上記説明では、本発明の二次電池が全固体電池である場合について主に

50

言及したが、本発明の二次電池は当該形態に限定されない。本発明の二次電池は、例えば、非水電解液が用いられる形態の二次電池であっても良い。この場合、非水電解液は、二次電池に使用可能な公知の非水電解液を適宜用いることができる。本発明の二次電池が、非水電解液が用いられる形態の二次電池である場合には、正極と負極との間に配置されるセパレータを、正極から負極への方向に連続して配置された複数の層を有する多層構造にすれば良い。そして、正極側に配置される層を多孔質構造のP V d F電解質層とし、P V d F電解質層と負極との間に配置される層を多孔質構造のB R電解質層として機能させれば良い。より具体的には、正極側に配置されるセパレータを作製する際に、テトラフルオロエチレン(T F E)を含有したフッ素系共重合体を用いて公知の方法で多孔質構造のセパレータを作製し、当該多孔質構造のセパレータに非水電解液を保持させることにより、正極側に配置されるセパレータをP V d F電解質層として機能させれば良い。同様に、負極側に配置されるセパレータを作製する際に、ブタジエン系ゴムを用いて公知の方法で多孔質構造のセパレータを作製し、当該多孔質構造のセパレータに非水電解液を保持させることにより、負極側に配置されるセパレータをB R電解質層として機能させれば良い。

10

【0035】

また、上記説明では、本発明の二次電池が、正極と負極との間をリチウムイオンが移動する形態の二次電池(リチウムイオン二次電池)である形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。本発明の二次電池は、正極と負極との間を、リチウムイオン以外のイオンが移動する形態であっても良い。そのようなイオンとしては、ナトリウムイオンやカリウムイオン等を例示することができる。リチウムイオン以外のイオンが移動する形態とする場合、正極活物質、固体電解質又は非水電解液、及び、負極活物質は、移動するイオンに応じて適宜選択すれば良い。

20

【実施例】

【0036】

1. 試験用試料の作製

・固体電解質の合成

Li₂S(日本化学工業製)及びP₂S₅(アルドリッチ社製)を出発原料として、0.7656gのLi₂S、及び、1.2344gのP₂S₅を秤量し、さらに、0.016gのデンカブラック(電気化学工業株式会社製、「デンカブラック」は電気化学工業株式会社の登録商標。)を添加した。次に、これらをメノウ乳鉢に入れて5分間に亘って混合した後、4gのヘプタンを入れ、遊星型ボールミル(45cc、ZrO₂ポット、直径5mmのZrO₂ボール53g)を用いて毎分500回転で20時間に亘ってメカニカルミリングした。その後、110℃で1時間に亘って加熱してヘプタンを除去することにより、固体電解質を得た。

30

【0037】

・正極の作製

12.03mgの正極活物質(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(日亜化学工業製))、0.51mgの導電材(気相成長炭素繊維(昭和電工製))、及び、合成した上記固体電解質5.03mgをそれぞれ秤量し、これらを溶媒(ヘプタン)に入れて混合することにより、正極用組成物を得た。この正極用組成物を、正極集電体(アルミニウム箔)へ塗工し乾燥することにより、正極集電体の表面に正極を作製した。

40

【0038】

・負極の作製

9.06mgの負極活物質(グラファイト(三菱化学製))、及び、合成した上記固体電解質8.24mgをそれぞれ秤量し、これらを溶媒(ヘプタン)に入れて混合することにより、負極用組成物を得た。この負極用組成物を、負極集電体(銅箔)へ塗工し乾燥することにより、負極集電体の表面に負極を作製した。

【0039】

・P V d F電解質層の作製

合成した上記固体電解質を18mg秤量し、この固体電解質と、テトラフルオロエチレ

50

ン (T F E) を含有したフッ素系共重合体 (フッ化ビニリデン単量体単位、テトラフルオロエチレン単量体単位、及び、ヘキサフルオロプロピレン単量体単位を、フッ化ビニリデン単量体単位 : テトラフルオロエチレン単量体単位 : ヘキサフルオロプロピレン単量体単位 = 55 mol % : 25 mol % : 20 mol % の割合で含有する、T F E を有するフッ素系共重合体) を 5 wt % 含有する酪酸ブチル溶液 3.6 mg と、酪酸ブチル 30.3 mg とを混合することにより、P V d F 電解質組成物を得た。この P V d F 電解質組成物をアルミニウム箔に塗工し、さらに乾燥させた後、アルミニウム箔を剥離させることにより、P V d F 電解質層を作製した。

【 0040 】

・ B R 電解質層の作製

合成した上記固体電解質を 18 mg 秤量し、この固体電解質と、5 wt % の B R を含むヘプタン溶液 3.6 mg と、ヘプタン 30.3 mg とを混合することにより、B R 電解質組成物を得た。この B R 電解質組成物をアルミニウム箔に塗工し、さらに乾燥させた後、アルミニウム箔を剥離させることにより、B R 電解質層を作製した。なお、B R 電解質層は、作製した上記 P V d F 電解質層と同じ厚さになるように、作製した。

【 0041 】

・ 電極体の作製

正極集電体の表面に作製した正極と、負極集電体の表面に作製した負極との間に、B R 電解質層が配置されるように、これらを積層し、その後プレスすることにより、電極体 A を作製した。電極体 A を図 7 に示す。なお、正極集電体や負極集電体の記載を省略した図 1 や図 4 に合わせるべく、図 7 においても正極集電体や負極集電体の記載を省略した。

また、正極集電体の表面に作製した正極と、負極集電体の表面に作製した負極との間に、P V d F 電解質層が配置されるように、これらを積層し、その後プレスすることにより、全固体電池 90 と同様の形態である電極体 B を作製した。

また、正極集電体の表面に作製した正極と、負極集電体の表面に作製した負極との間に、P V d F 電解質層及び B R 電解質層を、正極と P V d F 電解質層とを接触させ且つ B R 電解質層と負極とを接触させるように、これらを積層し、その後プレスすることにより、全固体電池 10 と同様の形態である電極体 C を作製した。

【 0042 】

2. 曲げ強度測定試験

粒子圧縮装置 (M C T シリーズ、株式会社島津製作所製) を用いて、B R 電解質層及び P V d F 電解質層の曲げ強度を測定した。曲げ強度測定試験の概要を図 8 A、図 8 B、及び、図 8 C に示す。図 8 A は、粒子圧縮装置の試験台に設けられた直径 8 mm の孔に直径 13 mm の電解質層 (B R 電解質層や P V d F 電解質層) を配置する様子を説明する斜視図である。図 8 B は、試験台の上に配置した試料をプレスで押し込む前の様子を説明する、図 8 A の A - A ' 断面図である。図 8 C は、試験台の上に配置した試料をプレスで押し込んでいるときの様子を説明する、図 8 A の A - A ' 断面図である。曲げ強度測定試験では、プレスで試料を押し込み、試料に亀裂が入ったことを目視で確認できた位置までの変位を測定した。結果を図 9 に示す。図 9 の「 B R 」は、重ねられた 2 枚の B R 電解質層をプレスで押し込む曲げ強度試験の結果であることを意味し、「 P V d F 」は、重ねられた 2 枚の P V d F 電解質層をプレスで押し込む曲げ強度試験の結果であることを意味し、「本発明」は、重ねられた 1 枚の B R 電解質層及び 1 枚の P V d F 電解質層 (合計 2 枚の電解質層) をプレスで押し込む曲げ強度試験の結果であることを意味している。

【 0043 】

図 9 に示したように、B R 電解質層よりも P V d F 電解質層の方が高強度であり、さらに、「 P V d F 」よりも「本発明」の方が高強度であった。「 P V d F 」よりも「本発明」の方が高強度になったのは、P V d F 電解質層よりも柔らかい B R 電解質層と、B R 電解質層よりも硬い P V d F 電解質層とを重ねることにより、両者の強度のバランスによって、P V d F 電解質層のみを使用する場合よりも高強度になったものと考えられる。この

10

20

30

40

50

結果から、P V d F 電解質層と B R 電解質層とを重ねた電解質層は、P V d F 電解質層と同等以上の強度になり得ることが分かった。

【 0 0 4 4 】

3 . イオン伝導度測定試験

インピーダンス測定装置 (1 4 7 0 E C e l l T e s t S y s t e m、株式会社東陽テクニカ製) を用いて、B R 電解質層及び P V d F 電解質層のイオン伝導度を測定した。結果を図 1 0 に示す。図 1 0 の「B R」は、B R 電解質層について実施したイオン伝導度の測定結果であることを意味し、「P V d F」は、P V d F 電解質層について実施したイオン伝導度の測定結果であることを意味する。

図 1 0 に示したように、B R 電解質層よりも P V d F 電解質層の方が、イオン伝導度が高かった。

10

【 0 0 4 5 】

4 . 容量測定試験

作製した電極体 A、電極体 B、及び、電極体 C について、充放電装置 (T O S C A T - 3 2 0 0、東洋システム株式会社製) を用いて容量測定を行った。なお、電極体 A、電極体 B、及び、電極体 C は、電解質の構成以外は共通であり、容量測定の試験条件も同一にした。また、電極体 A における B R 電解質層の厚さ (図 7 の紙面上下方向の厚さ) は、電極体 B における P V d F 電解質層の厚さ (図 4 の紙面上下方向の厚さ) と同一であり、且つ、電極体 C における B R 電解質層及び P V d F 電解質層の合計厚さ (図 1 の紙面上下方向の厚さ) と同一であった。容量測定試験の結果を図 1 1 に示す。

20

【 0 0 4 6 】

図 1 1 に示したように、電極体 A 及び電極体 C の容量は同程度であったが、電極体 B の容量は電極体 A 及び電極体 C の容量よりも低かった。これは、電極体 B では P V d F 電解質層が負極と接触しているため、P V d F 電解質層と負極との界面において、L i F の生成反応が生じたためであると考えられる。電極体 C は、P V d F 電解質層を用いていない電極体 A と同程度の容量であるため、単量体の還元反応や L i F の生成反応が生じていないと考えられる。

【 0 0 4 7 】

以上の結果より、本発明によれば、性能を向上させることが可能な二次電池を提供することができる。

30

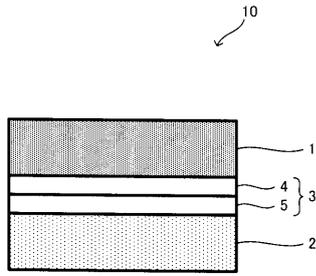
【 符号の説明 】

【 0 0 4 8 】

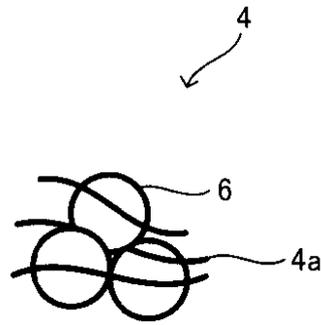
- 1 ... 正極
- 2 ... 負極
- 3 ... 電解質層
- 4 ... 正極側電解質層
- 4 a ... バインダー
- 5 ... 負極側電解質層
- 5 a ... ブタジエンゴム (ブタジエンゴム系バインダー)
- 6 ... 固体電解質 (電解質)
- 1 0 ... 全固体電池 (二次電池)

40

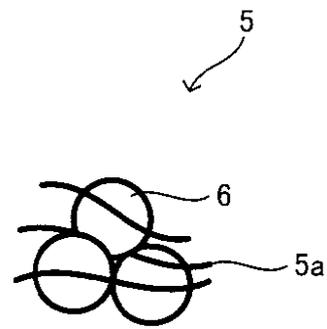
【図1】



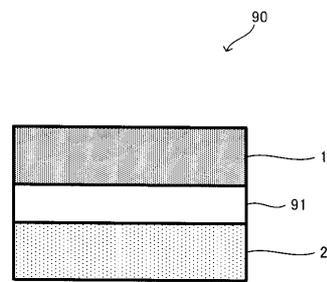
【図2】



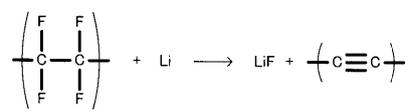
【図3】



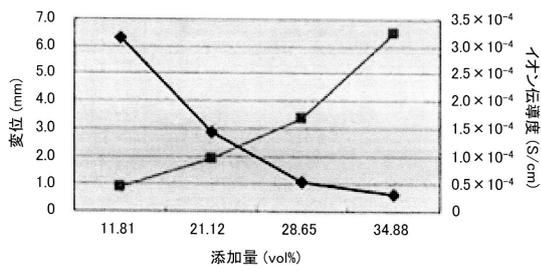
【図4】



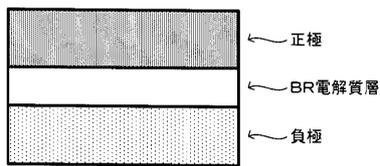
【図5】



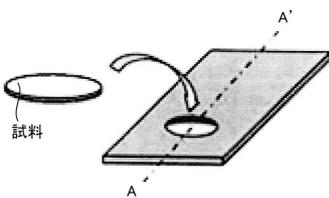
【図6】



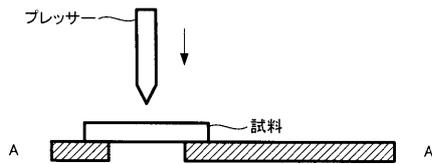
【図7】



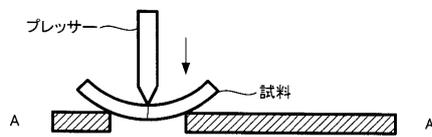
【図8A】



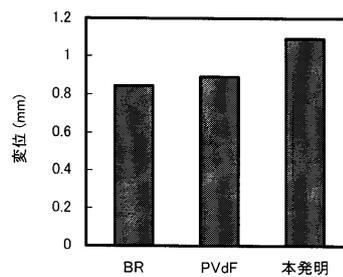
【図8B】



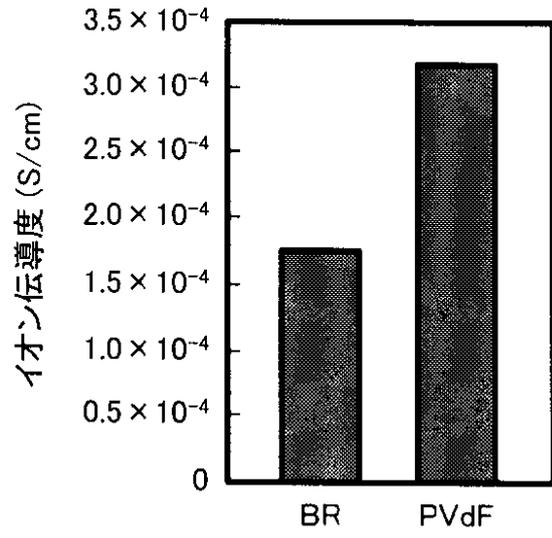
【図8C】



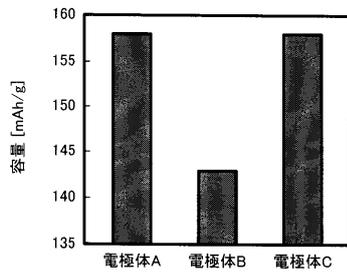
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 井出 道行
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 小森 重樹

(56)参考文献 特開2013-200961(JP,A)
特開2013-182836(JP,A)
特開2013-157088(JP,A)
国際公開第2011/096564(WO,A1)
特開2012-146490(JP,A)
特開2010-123381(JP,A)
国際公開第2011/013300(WO,A1)
特開2015-026490(JP,A)
特開2015-026459(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/0562
H01M 10/0585
H01M 2/16