

三洋化成が新世代リチウムイオン電池・全樹脂電池を量産 発火せずしかも安価

日本経済新聞3月5日の記事を引用した。発火することなくしかも従来のイオン電池の約1割の製造コストで生産できるとある。電気自動車に積み込む際には、その電池重量が問題となるのだが、三洋化成のホームページには「電気容量を従来型の約2倍以上にすることが可能です」と記されている。これが、体積当たりなのか、重量当たりなのか、重量当たりであれば電気自動車にも夢がつけます。記事を見る限りではいいことづくめで今後が楽しみです。

日本経済新聞 2020.3.5

三洋化成工業は4日、電池技術開発のノウハウを持つ子会社APB（東京・千代田）がJXTGホールディングスなど国内7社から第三者割当増資で約80億円を調達すると発表した。2021年に福井県越前市で稼働させる全樹脂電池の量産工場の設備投資に充てる。次世代電池の開発競争で先行する全固体電池などを追い、5〜10年後をめどに数千億円規模の事業に育てる狙いだ。

出資するのは、JXTGホールディングス傘下のJXTGインベーションパートナーズ、大林組、帝人、横河電機など国内7社。APBと部材調達や商品開発などで連携する。三洋化成の安藤孝夫社長は同日の記者会見で「この7社が関係者のすべてではない。他にも出資検討は多々ある」として追加出資の可能性も示唆した。

資金は世界で初めて全樹脂電池を量産する新工場に投じる。工場は延べ床面積が約8600平方メートル。まずは発電所や工場

# 全樹脂電池 7社とタッグ



全樹脂電池を掲げる三洋化成の安藤社長（左）とAPBの堀江社長（4日、東京都中央区）

の非常用電源など、屋外に設置される蓄電池などを生産する。稼働後も生産設備を強化し、数年後に1ギ（ギは10億）ははくぎを打ったり、ドリルで穴を開けたりしても発火しないなど高い安全性が強い。電池の構造や製造方法を極限まで簡素にし、量産時には現在の

次世代電池の競争は激化		
	特徴	関連企業
全樹脂	安全性高く低コスト。定置用蓄電池に	三洋化成工業など
全固体	安全性高く急速充電可能。車やモバイルに	村田製作所など
クレイ型	粘土状の材料を使う。低コスト長寿命	京セラ

三洋化成、量産へ80億円調達

## 「次世代」巡る競争激しく

のリチウムイオン電池に比べ生産コストを9割削減できるといふ。

次世代電池の開発は各社が進める。村田製作所やTDKは可燃性の液体だった電解質を固体とする全固体電池を20年にも量産化する見通し。京セラは電解液を電極に練り込んで粘土状にする独自技術を使った新型電池を20年秋にも本格量産する見通しだ。

三洋化成は10月、日本触媒と経営統合する。電池事業は統合会社シンフォニクスの主事業の一つとして期待されている。今後は全樹脂電池の量産体制が軌道に乗るか、商品が市場で存在感を発揮できるかが焦点となる。

APBの堀江英明社長は「量産する中で生産性をどこまで高くできるかがポイントになる」と指摘。全樹脂電池が主なターゲットと見定める定置用の蓄電池には他の次世代電池メーカーも参入を検討しており、コストや安全性の面で競争になりそうだ。

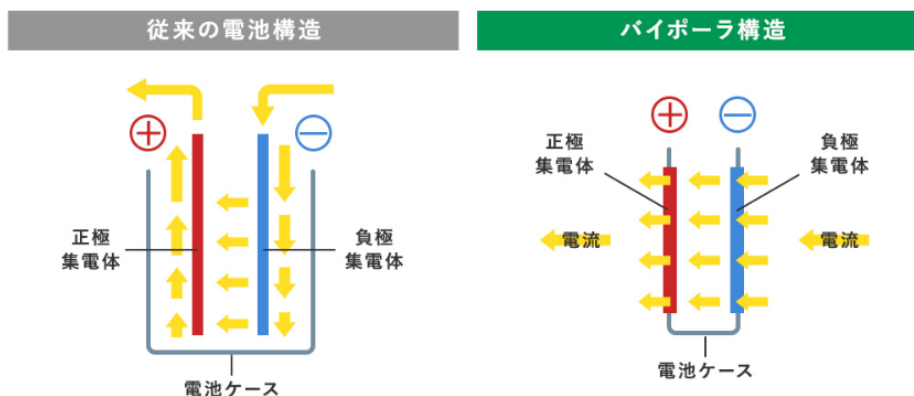
（山本紗世）

## 三洋化成のホームページより

### ■ 新型LiBについて

従来は、集電箔に金属を用いていましたが、本新型電池は電極に樹脂を用いた、これまでにないリチウムイオン電池です。すべてを樹脂化することで、電極の厚膜化、セルの大型化を容易に行え、電気容量を従来型の約2倍以上にすることが可能です。また、新型LiBはバイポーラ型で積層による直列接続が可能のため、接続部品点数を減らせることによりシステム全体の小型化が可能です。形状の自由度が高く、従来になく新規需要への展開も期待されます。まずは電池容量を大きくしたいというニーズの強いビルやオフィス、発電所などの大型定置電源用途向けでの実用化を目指していきます。

### 従来の電池構造とは異なるバイポーラ構造



### 当社LiBの特長

- 電極厚みを数倍以上に厚くでき、高電気容量化が期待できる
- 大きな容積を占めていた接続回路等の部品点数を大幅に削減  
⇒コンパクトなりチウムイオン電池システム  
⇒部品に由来したトラブルリスクの低減も期待できる

## 大林組のホームページより 2020年03月04日

次世代型リチウムイオン電池「全樹脂電池」の開発を行うAPB社へ出資します

大型蓄電池を活用した新たなビジネスモデルの創出に向けた取り組み

全樹脂電池は、独自の製造プロセスにより、従来のリチウムイオン電池よりも工程を短縮することで、製造コスト・リードタイムの削減を実現するとともに、これまでにない高い異常時信頼性(※2)とエネルギー密度(※3)を実現しています。セルの大型化が可能で形状自由度が高いことも特長です。

### ※2 異常時信頼性

異常時における障害や不具合の発生しにくさ。リチウムイオン電池においては短絡、折り曲げ、衝撃、切断など異常事態が発生した場合の発熱・発火事故の起きにくさを表す。

全樹脂電池は、短絡時に大電流が発生し発火の原因となる金属集電体を使用せず、代わりに抵抗の高い樹脂集電体を利用しているため、短絡発生時も大電流が流れることがなく異常時信頼性が高い

### ※3 エネルギー密度

一定の体積もしくは重量当たりで、どれだけのエネルギー量(Wh)を取り出せるかを表す指標。従来型のリチウムイオン電池では、電池セルをモジュールにする過程で、電池間の

接続や異常時信頼性確保のために多くの部品やスペースを必要とするが、全樹脂電池は、バイポーラ構造や高い異常時信頼性などにより、それらの部品やスペースを削減可能とし、エネルギー密度を向上させている

三洋化成は日本触媒と経営統合します。両者の技術力が有機的に絡み合うと、新分野を切り開いていくことも可能となってくるでしょう。

おむつ原料首位の日本触媒、三洋化成と経営統合 日本経済新聞 2019/5/29

紙おむつ原料大手の日本触媒と三洋化成工業は29日、2020年10月をメドに経営統合すると発表した。両社はおむつ用の吸水性素材でそれぞれ世界首位と同5位で、統合によりシェアを3割まで引き上げる。アジアの競合の相次ぐ増産で需給が緩み、事業環境は悪化している。今後も世界で存在感を維持し続けるには規模の拡大が避けられないと判断した。

日本触媒は尿などを効率的に吸い取る「高吸水性ポリマー（SAP）」や原料のアクリル酸を自社生産し、同業他社に比べ競争力が高い。連結売上高は約3500億円。

三洋化成が得意とするのはニッチな素材だ。3000種類以上持つ商品は一つ一つの需要は小さいものの、他社が手掛けず高収益の商品が多い。同社の連結売上高は約1600億円。

両社のSAPの生産能力は単純合算で年110万トンとなる。日本触媒の生産能力は18年時点で約2割と世界首位。同社の成長の柱と位置づけ、能力増強や生産性改善に資金や人員を投じている。18年にはベルギーでSAPや原料のアクリル酸の生産設備を増強しており、さらにSAPのシェアを高めているもよう。

日本触媒によると、18年の世界でのSAP需要は年300万トン。各国の経済成長に伴いおむつの利用が増え、年5～7%の成長が続いているという。ただ国内の住友精化や中国、韓国メーカーも相次ぎ能力増強や新規参入に動いている。例えば、住友精化は昨年11月に韓国で第2工場を立ち上げた。

両社の技術力や人員を組み合わせることで、新素材の開発を強化していく。例えば三洋化成は電極を含めほぼ全てを樹脂で形成する「全樹脂電池」を開発し、量産化に向けた準備を進めている。安藤社長は「10年や20年かかる開発が日本触媒の技術や人材を取り入れ短縮できる」という。

(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2016-9581  
(P2016-9581A)**

(43) 公開日 **平成28年1月18日(2016.1.18)**

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/139 (2010.01)</b>		HO 1 M 4/139		5H050
<b>HO 1 M 4/62 (2006.01)</b>		HO 1 M 4/62	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2014-129162 (P2014-129162)</p> <p>(22) 出願日 平成26年6月24日 (2014.6.24)</p>	<p>(71) 出願人 000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1</p> <p>(72) 発明者 松山 泰知 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内</p> <p>Fターム(参考) 5H050 AA02 AA07 AA08 BA17 CA01 CA08 CA09 CB02 CB03 CB05 CB07 CB08 CB11 CB20 DA13 EA14 FA18 GA10 GA12 GA13</p>
--	---

(54) 【発明の名称】 全固体リチウムイオン電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の解決課題は、容量及び出力に優れる全固体リチウムイオン電池の製造方法を提供すること。

【解決手段】 超臨界流体または亜臨界流体 (A) 中にリチウムイオン伝導性固体電解質 (D) を分散または溶解した混合物 (C) を電極 (B0) に接触させたものから、超臨界流体または亜臨界流体 (A) を除去させる工程を含む全固体リチウムイオン電池の電極 (B) の製造方法。前記超臨界流体または亜臨界流体 (A) が二酸化炭素であり、混合物 (C) が、超臨界流体または亜臨界流体 (A) および有機溶剤 (F) 中にリチウムイオン伝導性固体電解質 (D) を分散または溶解した混合物 (C1) であり、前記リチウムイオン伝導性固体電解質 (D) が、ガーネット系材料、窒化物系材料、ペロブスカイト系材料、リン酸系材料、硫化物系材料および高分子系材料からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

超臨界流体または亜臨界流体（A）中にリチウムイオン伝導性固体電解質（D）を分散または溶解した混合物（C）を電極（B0）に接触させたものから、超臨界流体または亜臨界流体（A）を除去させる工程を含む全固体リチウムイオン電池の電極（B）の製造方法。

## 【請求項 2】

前記超臨界流体または亜臨界流体（A）が二酸化炭素である請求項 1 に記載の製造方法。

## 【請求項 3】

混合物（C）が、超臨界流体または亜臨界流体（A）および有機溶剤（F）中にリチウムイオン伝導性固体電解質（D）を分散または溶解した混合物（C1）である請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

10

## 【請求項 4】

前記リチウムイオン伝導性固体電解質（D）が、ガーネット系セラミックス材料、窒化物系セラミックス材料、ペロブスカイト系セラミックス材料、リン酸系セラミックス材料、および硫化物系セラミックス材料からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

## 【請求項 5】

超臨界流体または亜臨界流体（A）中にリチウムイオン伝導性固体電解質（D）を分散または溶解した混合物（C）を電極（B0）に接触させたものから、超臨界流体または亜臨界流体（A）を除去させて電極（B）を製造し、該電極（B）を備える全固体リチウムイオン電池を組み立てる工程を含む全固体リチウムイオン電池の製造方法。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、充放電サイクル特性および出力特性に優れる全固体リチウムイオン電池の製造方法に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器の開発に伴い、その電源としてのリチウムイオン電池の需要が大幅に拡大している。このような用途に用いられるリチウムイオン電池においては、イオンを移動させる媒体として、希釈溶媒に可燃性の有機溶媒を用いた有機溶媒等の液体の電解質（電解液）が従来使用されているが、このような電解液を用いた電池においては、電解液の漏液や、発火、爆発等の問題を生ずる可能性がある。

30

## 【0003】

このような問題を解消すべく、本質的な安全性確保のために、液体の電解質に代えて固体電解質を使用するとともに、その他の要素の全てを固体で構成した全固体リチウムイオン電池の開発が進められている。このような全固体リチウムイオン電池は、電解質が固体であることから、発火の心配が少なく、漏液せず、また、腐食による電池性能の劣化等の問題も生じ難い。

40

## 【0004】

しかしながら、上述した全固体リチウムイオン電池によると、電極活物質と固体電解質との間の界面抵抗などの、正極と負極との間におけるリチウムイオンの移動を阻害する要因があるため、有機電解液を用いたものに比べて、電池性能、特に充放電特性の点で十分ではなかった。

このような課題を解決するために活物質と電解質を事前混合して電極を作成する方法が提案されている（特許文献 1）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

50

## 【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 9 - 1 6 4 0 5 9 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

## 【 0 0 0 6 】

しかし特許文献 1 に記載の技術では電極密度が低下するため、容量が低下するという問題点があった。また、界面抵抗も大きいいため充放電サイクル特性および出力特性にも劣るという問題点があった。

## 【 0 0 0 7 】

本発明は、電極密度を低下させることなく、電極活物質と固体電解質の界面抵抗を低下させることができる全固体リチウムイオン電池の製造方法を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 0 8 】

本発明者は、上記の目的を達成すべく鋭意検討を行った結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、超臨界流体または亜臨界流体 (A) 中にリチウムイオン伝導性固体電解質 (D) を分散または溶解した混合物 (C) を電極 (B0) に接触させたものから、超臨界流体または亜臨界流体 (A) を除去させる工程を含む全固体リチウムイオン電池の電極 (B) の製造方法；超臨界流体または亜臨界流体 (A) 中にリチウムイオン伝導性固体電解質 (D) を分散または溶解した混合物 (C) を電極 (B0) に接触させたものから、超臨界流体または亜臨界流体 (A) を除去させて電極 (B) を製造し、該電極 (B) を備える全固体リチウムイオン電池を組み立てる工程を含む全固体リチウムイオン電池の製造方法である。

20

【発明の効果】

## 【 0 0 0 9 】

本発明の製造方法によれば、高容量かつ充放電特性および出力特性に優れた全固体リチウムイオン電池を製造することが出来る。

【発明を実施するための形態】

## 【 0 0 1 0 】

本発明の全固体リチウムイオン電池の電極 (B) の製造方法は、超臨界流体または亜臨界流体 (A) 中にリチウムイオン伝導性固体電解質 (D) を分散または溶解した混合物 (C) を電極 (B0) に接触させたものから、超臨界流体または亜臨界流体 (A) を除去させる工程を含む。

30

## 【 0 0 1 1 】

本発明において超臨界流体 (A1) とは、気体と液体が共存できる限界 (臨界点) を超えた温度・圧力領域において非凝集性高密度流体として存在し、圧縮しても凝集せず、臨界温度以上、かつ臨界圧力以上の状態にある流体である限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することが出来るが、臨界温度が低いものが好ましい。この超臨界流体は、例えば、一酸化炭素、二酸化炭素、アンモニア、窒素、水、メタノール、エタノール、n-ブタノールなどのアルコール系溶媒、エタン、プロパン、プロピレン、2, 3-ジメチルブタン、ベンゼン、トルエン、アセトンなどの炭化水素系溶媒、塩化メチレン、クロロトリフロロメタンなどのハロゲン系溶媒、ジメチルエーテルなどのエーテル系溶媒が好適である。これらの中でも、二酸化炭素は、臨界圧力 7. 3 MP a、臨界温度 3 1 °C であることから、容易に超臨界状態をつくり出せるとともに、不燃性で取扱いが容易であり、特に好ましい。また、これらの流体は、単独であっても二種以上の混合であっても構わない。

40

## 【 0 0 1 2 】

亜臨界流体 (A2) としては、臨界点近傍の温度及び圧力領域において、高圧液体として存在する限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することが出来る。上述した超臨界流体として挙げられる化合物は、亜臨界流体としても好適に使用することができる。

## 【 0 0 1 3 】

超臨界流体 (A1) の臨界温度及び臨界圧力は特に制限はなく、目的に応じて適宜選択

50

することができるが、臨界温度としては、 $-273^{\circ}\text{C}$ 以上 $300^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $0^{\circ}\text{C}$ 以上 $200^{\circ}\text{C}$ 以下が特に好ましい。

亜臨界流体(A2)の温度及び圧力はそれぞれ臨界温度及び臨界圧力の近傍であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、臨界温度としては、 $-273^{\circ}\text{C}$ 以上 $300^{\circ}\text{C}$ 以下が好ましく、 $0^{\circ}\text{C}$ 以上 $200^{\circ}\text{C}$ 以下が特に好ましい。

#### 【0014】

さらに、上述の超臨界流体(A1)及び亜臨界流体(A2)に加え、有機溶媒(F)を添加することもできる。有機溶媒(F)の添加により、超臨界流体中での溶解度の調整をより容易に行うことができる。

このような有機溶媒(F)としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、あるいはメチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒、ギ酸エチル、酢酸エチル、あるいは酢酸n-ブチル等のエステル系溶媒、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、あるいはジオキサン等のエーテル系溶媒、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、あるいはN-メチル-2-ピロリドン等のアミド系溶媒、ジクロロメタン、クロロホルム、ブロモホルム、ヨウ化メチル、ジクロロエタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、クロロベンゼン、o-ジクロロベンゼン、フルオロベンゼン、ブロモベンゼン、ヨードベンゼン、あるいは1-クロロナフタレン等のハロゲン化炭化水素系溶媒、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-オクタン、1,5-ヘキサジエン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサジエン、ベンゼン、トルエン、o-キシレン、m-キシレン、p-キシレン、エチルベンゼン、あるいはクメン等の炭化水素系溶媒などが挙げられる。

#### 【0015】

本発明の全固体リチウム二次電池は、少なくとも、正極、リチウムイオン伝導性固体電解質(D)、負極および集電体が積層されてなる全固体リチウム二次電池である。

また、正極活物質としては、コバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)やニッケル酸リチウム(LiNiO<sub>2</sub>)等の層状活物質のほか、オリビン型リン酸鉄リチウム(LiFePO<sub>4</sub>)等のオリビン型活物質や、スピネル型マンガン酸リチウム(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)等のスピネル型活物質等を例示することができる。正極活物質の形状は、例えば粒子状や薄膜状にすることができる。正極活物質の平均粒径は、例えば1nm以上100μm以下であることが好ましく、10nm以上30μm以下であることがより好ましい。また、正極層1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。

#### 【0016】

リチウムイオン伝導性固体電解質(D)の好ましい例としては、ガーネット系セラミックス材料、窒化物系セラミックス材料、ペロブスカイト系セラミックス材料、リン酸系セラミックス材料及び硫化物系セラミックス材料、ゼオライト系材料からなる群から選択される少なくとも一種が挙げられる。ガーネット系セラミックス材料の例としては、Li-La-Zr-O系材料(具体的には、Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>など)、Li-La-Ta-O系材料(具体的には、Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>12</sub>など)が挙げられ、特許文献4~6に記載されているものも用いることができる。窒化物系セラミックス材料の例としては、Li<sub>3</sub>N、LiPONなどが挙げられる。ペロブスカイト系セラミックス材料の例としては、Li-La-Zr-O系材料(具体的には、LiLa<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub>(0.04 ≤ x ≤ 0.14)など)が挙げられる。リン酸系セラミックス材料の例としては、Li-Al-Ti-P-O、Li-Al-Ge-P-O、及びLi-Al-Ti-Si-P-O(具体的には、Li<sub>1+x+y</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>Si<sub>y</sub>P<sub>3-y</sub>O<sub>12</sub>(0 ≤ x ≤ 0.4、0 < y ≤ 0.6)など)が挙げられる。硫化物系セラミックス材料の例としては、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>、LiI-Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、LiI-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub>-Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>-Li<sub>4</sub>

10

20

30

40

50

$\text{GeS}_4$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{P}_{0.25}\text{Ge}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等が挙げられる。

#### 【0017】

特に好ましいリチウムイオン伝導性固体電解質 (D) は、ガーネット系セラミックス材料である。

とりわけ、Li、La、Zr及びOを含んで構成されるガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造を有する酸化物焼結体が、焼結性に優れて緻密化しやすく、かつ、イオン伝導率も高いことから好ましい。

この種の組成のガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造はLLZ結晶構造と呼ばれ、CSD (Cambridge Structural Database) のX線回折ファイルNo. 422259

10

( $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ) に類似のXRDパターンを有する。なお、No. 422259と比較すると構成元素が異なり、またセラミックス中のLi濃度などが異なる可能性があるため、回折角度や回折強度比が異なる場合もある。

Laに対するLiのモル数の比 $\text{Li}/\text{La}$ は2.0以上2.5以下であることが好ましく、Laに対するZrのモル比 $\text{Zr}/\text{La}$ は0.5以上0.67以下であるのが好ましい。

このガーネット型又はガーネット型類似の結晶構造はNb及び/又はTaをさらに含んで構成されるものであってもよい。すなわち、LLZのZrの一部がNb及びTaのいずれか一方又は双方で置換されることにより、置換前に比べて伝導率を向上させることができる。ZrのNb及び/又はTaによる置換量 (モル比) は、 $(\text{Nb} + \text{Ta})/\text{La}$  のモル比が0.03以上0.20以下となる量にすることが好ましい。

20

また、このガーネット系酸化物焼結体はAl及び/又はMgをさらに含んでいるのが好ましく、これらの元素は結晶格子に存在してもよいし、結晶格子以外に存在していてもよい。

Alの添加量は焼結体の0.01~1質量%とするのが好ましく、Laに対するAlのモル比 $\text{Al}/\text{La}$ は、0.008~0.12であるのが好ましい。Mgの添加量は0.01~1質量%以上が好ましく、より好ましくは0.05~0.30質量%である。Laに対するMgのモル比 $\text{Mg}/\text{La}$ は、0.0016~0.07であるのが好ましい。

#### 【0018】

本発明において電極に接触させる混合物 (C) の組成は、上記超臨界流体 (A1) または亜臨界流体 (A2) にリチウムイオン伝導性固体電解質 (D) を分散または溶解したものである。(C) は必要により有機溶媒 (F) を含有していても良い。

30

#### 【0019】

本発明において超臨界流体 (A1) または亜臨界流体 (A2) 中のリチウムイオン伝導性固体電解質 (D) を分散または溶解した混合物 (C) による処理の用に供される電極 (B0) は活物質 (G) および結着剤 (E) を含有する。必要に応じて導電助剤 (H) を含有していても良い。これらの混合物を溶剤中で混合、分散させ集電体上に塗布し次に溶剤を乾燥させることで電極をえることができる。

#### 【0020】

活物質 (G) の具体例としては黒鉛、アモルファス炭素、高分子化合物焼成体 (例えばフェノール樹脂およびフラン樹脂等を焼成し炭素化したもの)、コークス類 (例えばピッチコークス、ニードルコークスおよび石油コークス)、炭素繊維、導電性高分子 (例えばポリアセチレンおよびポリピロール)、スズ、シリコン、および金属合金 (例えばリチウムスズ合金、リチウムシリコン合金、リチウムアルミニウム合金およびリチウムアルミニウムマンガン合金等)、リチウムと遷移金属との複合酸化物 (例えば $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ および $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、遷移金属酸化物 (例えば $\text{MnO}_2$ および $\text{V}_2\text{O}_5$ )、遷移金属硫化物 (例えば $\text{MoS}_2$ および $\text{TiS}_2$ )、および導電性高分子 (例えばポリアニリン、ポリフッ化ビニリデン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレンおよびポリカルバゾール) 等が挙げられる。

40

#### 【0021】

50



結着剤 (E) としてはデンプン、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリエチレンおよびポリプロピレン等の高分子化合物が挙げられる。

**【0022】**

任意成分として含有する導電助剤 (H) としてはカーボンブラック類 (例えばカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック及びサーマルブラック) 及び金属粉末 (例えばアルミニウム粉及びニッケル粉)、導電性金属酸化物 (例えば酸化亜鉛及び酸化チタン) 等が挙げられる。

**【0023】**

電極を調製する際に用いる溶媒 (F) としては水、N-メチルピロリドン、アセトンおよびトルエンなどがあげられる。

**【0024】**

本発明の電極における活物質 (G) および結着剤 (E) の合計重量に基づく (G)、(E)、(F) のそれぞれの好ましい含有量は以下の通りである。

**【0025】**

活物質 (G) の含有量は、電池容量の観点から好ましくは70~98重量%であり、更に好ましくは90~98重量%である。

結着剤 (E) の含有量は、電池容量の観点から好ましくは0.5~29重量%であり、更に好ましくは1~10重量%である。

導電助剤 (H) の含有量は、電池出力の観点から、好ましくは0~29重量%であり、更に好ましくは1~10重量%である。

**【0026】**

本発明の製造方法における電極を混合物 (C) と接触させる具体的な方法としては以下の方法があげられる。

リチウムイオン伝導性固体電解質 (D) を耐圧容器 (X) 中に仕込む。耐圧容器 (X) としては2MPa以上の圧力に耐え、攪拌混合できる設備を備え付けられており、容器下部には内容物を取り出すためのノズルが取り付けられているものを使用する。このときリチウムイオン伝導性固体電解質 (D) を溶解または分散させるために有機溶媒 (F) も導入することが好ましい。

次に超臨界流体 (A1) または亜臨界流体 (A2) を容器 (X) 中に導入し、しばらく攪拌を行うことで流体中にリチウムイオン伝導性固体電解質 (D) を分散させる。攪拌時の温度はリチウムイオン伝導性固体電解質の分散性の観点から30~120℃、さらに好ましくは50~100℃である。攪拌時間はリチウムイオン伝導性固体電解質の分散性の観点から1~120分が好ましく、より好ましくは10~60分である。

**【0027】**

上記耐圧容器 (X) とは別の耐圧容器 (Y) を用意し、その中に電極 (B0) を仕込む。その後、前記耐圧容器 (X) から耐圧容器 (Y) へリチウムイオン伝導性固体電解質を分散させた流体を移送させ、電極に接触させる。電極に接触させる時間としてはリチウムイオン伝導性固体電解質の浸透性の観点から1~120分が好ましく、より好ましくは10~60分である。その後常圧に戻すことで超臨界流体 (A1) または亜臨界流体 (A2) を除去することができ、本発明の電極 (B) をえることができる。

上記製造態様は一例であり、例えばリチウムイオン伝導性固体電解質 (D) の分散と電極 (B0) への接触を同一の耐圧容器中で行ってもよい。

このようにして得た電極 (B) は活物質同士の空隙にまでリチウムイオン伝導性固体電解質 (D) が行き渡らせることができ、界面抵抗低減に資することが出来る。

**【0028】**

本発明の全固体リチウムイオン電池を製造する方法は、上記製造方法により製造した電極 (B) を対極となる電極と向き合うように配置させ、電池缶内に配置する工程を含む。

**【0029】**

10

20

30

40

50

全固体リチウムイオン電池における電池缶としては、ステンレススチール、鉄、アルミニウム及びニッケルメッキスチール等の金属材料を用いることができるが、電池用途に応じてプラスチック材料を用いることもできる。また電池缶は、用途に応じて円筒型、コイン型、角型又はその他任意の形状にすることができる。

【実施例】

【0030】

以下実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。以下の記載において「部」は重量部を示す。

【0031】

<製造例1>

LiCO<sub>2</sub>粉末90.0部、ケチエンブラック〔シグマアルドリッチ（株）製〕5部およびポリフッ化ビニリデン〔シグマアルドリッチ（株）製〕5部を乳鉢で十分に混合した後、1-メチル-2-ピロリドン〔東京化成工業（株）製〕70.0部を添加し、更に乳鉢で十分に混合してスラリーを得た。得られたスラリーを、大気中でワイヤーバーを用いて厚さ20μmのアルミニウム電解箔上の片面に塗布し、80℃で1時間乾燥させた後、更に減圧下（1.3kPa）、80℃で2時間乾燥して、15.95mmφに打ち抜き、電極（B-0）をえた。

10

【0032】

<実施例1>

硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質（Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の組成を有するもの）をアセトン中に分散させ、これを耐圧容器に仕込み、釜内温度を40℃まで昇温した。昇温後二酸化炭素を供給し10MPaにして超臨界流体とし、10分間攪拌した。

20

上記容器とはべつに製造例1で製造した電極（B-0）を仕込み、この容器に前記リチウムイオン伝導性固体電解質を分散させた流体を移送し、電極を超臨界流体に接触させ、30分放置後、常圧に戻すことで超臨界流体を除去した。このようにして得た電極上に硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質粉末を加え加圧成型することにより電極表面上にリチウムイオン伝導性固体電解質の薄層を形成した電極（B-1）を得た。

【0033】

<実施例2>

硫化物系電解質のかわりにガーネット系リチウムイオン伝導性固体電解質（Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>の組成を有するもの）を用いた以外は実施例1と同様にして行い電極（B-2）をえた。

30

【0034】

<実施例3>

硫化物系電解質のかわりにリン酸系リチウムイオン伝導性固体電解質（Li<sub>1+x+y</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>Si<sub>y</sub>P<sub>3-y</sub>O<sub>12</sub>（0≤x≤0.4、0<y≤0.6）の組成を有するもの）を用いた以外は実施例1と同様にして行い電極（B-3）をえた。

【0035】

<比較例1>

電極（B-0）上に硫化物系リチウムイオン伝導性固体電解質粉末（Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の組成を有するもの）を加え、加圧成型することにより電極表面上にリチウムイオン伝導性固体電解質の薄層を形成したもので超臨界流体処理または亜臨界流体処理を行わない電極（B'-1）を得た。

40

【0036】

<比較例2>

硫化物系電解質のかわりにガーネット系リチウムイオン伝導性固体電解質（Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub>の組成を有するもの）を用いた以外は比較例1と同様にして行い超臨界流体処理または亜臨界流体処理を行わない電極（B'-2）を得た。

【0037】

<比較例3>

50

硫化物系電解質のかわりにリン酸系リチウムイオン伝導性固体電解質 ( $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ ,  $0 < y \leq 0.6$ ) の組成を有するもの) を用いた以外は比較例 1 と同様にして行い超臨界流体処理または亜臨界流体処理を行わない電極 (B' - 3) を得た。

【0038】

[全固体リチウムイオン電池の製造]

<実施例 4～6、比較例 4～6>

以下の方法で全固体リチウムイオン電池を製造した。得られた全固体リチウムイオン電池につき充放電サイクル特性および出力サイクル特性を評価した結果を表 1 に示した。

【0039】

【表 1】

実施例	比較例	リチウムイオン伝導性固体電解質	超臨界流体処理	電極	充放電サイクル特性 (%)	出力特性 (%)
1	-	硫化物系固体電解質	有	(B-1)	82.1	85.1
2	-	ガーネット系固体電解質	有	(B-2)	83.8	83.8
3	-	リン酸系固体電解質	有	(B-3)	81.5	81.5
-	1	硫化物系固体電解質	無	(B'-1)	71.5	65.2
-	2	ガーネット系固体電解質	無	(B'-2)	75.4	62.1
-	3	リン酸系固体電解質	無	(B'-3)	69.8	55.7

【0040】

[全固体リチウムイオン電池用負極の作製]

平均粒子径約 8～12  $\mu\text{m}$  の黒鉛粉末 92.5 部、ポリフッ化ビニリデン 7.5 部、1-メチル-2-ピロリドン [東京化成工業 (株) 製] 200 部を乳鉢で十分に混合しスラリーを得た。得られたスラリーを、大気中でワイヤーバーを用いて厚さ 20  $\mu\text{m}$  の銅箔の片面に塗布し、80  $^{\circ}\text{C}$  で 1 時間乾燥させた後、更に減圧下 (1.3 kPa)、80  $^{\circ}\text{C}$  で 2 時間乾燥して、16.15 mm  $\phi$  に打ち抜き、プレス機で厚さ 30  $\mu\text{m}$  にして全固体リチウムイオン電池用負極をえた。

【0041】

2032 型コインセル内の両端に、上記実施例 1～3 および比較例 1 の電極を正極として備え正極および負極をそれぞれの塗布面が向き合うように配置し、電池を組み立て、以下の方法で充放電サイクル特性および出力特性を評価した。

【0042】

<充放電サイクル特性の評価>

室温のもと、充放電測定装置「バッテリーアナライザー 1470 型」 [東陽テクニカ (株) 製] を用いて、0.1 C の電流で電圧 4.3 V まで充電し、10 分間の休止後、0.1 C の電流で電池電圧を 3.0 V まで放電し、この充放電を繰り返した。この時の初回充電時の電池容量と 50 サイクル目充電時の電池容量を測定し、下記式から充放電サイクル特性を算出した。数値が大きい程、充放電サイクル特性が良好であることを示す。

充放電サイクル特性 (%) = (50 サイクル目充電時の電池容量 / 初回充電時の電池容量)  $\times$  100

【0043】

<出力特性の評価>

室温のもと、充放電測定装置「バッテリーアナライザー 1470 型」 [東陽テクニカ (株) 製] を用いて、0.1 C の電流で電圧 4.3 V まで充電し、10 分間の休止後、0.1 C の電流で電圧を 3.0 V まで放電し、放電容量 (以下 0.1 C 放電容量と記載) を測定した。次に 0.1 C の電流で電圧 4.3 V まで充電し、10 分間の休止後、1 C の電流

で電圧を 3.0 V まで放電し容量（以下 1 C 放電容量と記載）を測定し、下記式から 1 C 放電時の容量維持率を算出する。数値が大きい程、出力特性が良好であることを示す。

$$1\text{ C 放電時の容量維持率}(\%) = (1\text{ C 放電容量} / 0.1\text{ C 放電容量}) \times 100$$

**【0044】**

実施例 4～6 および比較例 4～6 に示したとおり、本発明の製造方法により得られた全個体リチウムイオン電池は充放電サイクル特性および出力特性に優れる。これはリチウムイオン伝導性固体電解質が電極中に深く浸透したため、電極と固体電解質間の界面抵抗が減少したためと考えられる。

**【産業上の利用可能性】**

**【0045】**

本発明の製造方法により製造したリチウムイオン電池は、出力特性に優れるため、特に電気自動車用リチウムイオン電池に好適である。また、本発明により製造した電極は電子伝導性に優れるためリチウムイオン伝導性固体電解質を用いたリチウムイオン電池にも好適に用いることが出来る。