

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報(B2)

(11)特許番号
特許第7070455号
(P7070455)

(45)発行日 令和4年5月18日(2022.5.18)

(24)登録日 令和4年5月10日(2022.5.10)

(51)Int.Cl.

H O 1 M

4/62

(2006.01)

H O 1 M

4/13

(2010.01)

H O 1 M

10/0562

(2010.01)

F I

H O 1 M

4/62

Z

H O 1 M

4/13

H O 1 M

10/0562

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21)出願番号	特願2019-19713(P2019-19713)	(73)特許権者	000003207
(22)出願日	平成31年2月6日(2019.2.6)		トヨタ自動車株式会社
(65)公開番号	特開2020-126807(P2020-126807A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43)公開日	令和2年8月20日(2020.8.20)	(74)代理人	100101203
審査請求日	令和3年5月24日(2021.5.24)		弁理士 山下 昭彦
		(74)代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74)代理人	100129838
			弁理士 山本 典輝
		(72)発明者	天野 淳子
			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	藤原 敬士

最終頁に続く

(54)【発明の名称】全固体電池用正極活物質層

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質と、固体電解質と、イオン液体と、バインダーとを含有し、
前記イオン液体が、グライムと、LiFSIと、LiPF₆とを含有し、
前記グライムに対する前記LiFSIのモル比が、0.9以上1.1以下であり、
前記グライムに対する前記LiPF₆のモル比が、0.3以上0.5以下であり、
前記バインダーは、PVDF-HFPを含有する、
全固体電池用正極活物質層。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、全固体電池用正極活物質層に関する。

【背景技術】

【0002】

全固体電池は、正極活物質層および負極活物質層の間に固体電解質層を有する電池であり、可燃性の有機溶媒を含む電解液を有する液系電池に比べて、安全装置の簡素化が図りやすいという利点を有する。電極活物質および固体電解質が固体粒子で形成される全固体電池においては、イオン伝導度等の電池性能を向上させるため、固体粒子間等の界面抵抗を低減することが望まれている。しかしながら、全固体電池の電極活物質層においては層の厚み方向における電極活物質の重なり等に起因して電極活物質層内に空隙が発生する。当

該空隙はロールプレス等によっても低減することは難しく、イオン伝導パスの途切れ等の原因となり、電池の出力が低下する可能性がある。

【0003】

特許文献1には、固体電解質と電極との界面抵抗を抑制することを目的として、硫黄、導電材、バインダーおよびイオン液体もしくは溶媒和イオンを含有するリチウム硫黄固体電池用正極材が開示されており、上記溶媒和イオン液体が、リチウム塩とグライムとからなることが開示されている。また、特許文献2には、無機固体電解質と、イオン液体およびLi塩を含む液体電解質を内包するバインダー粒子と、分散溶媒とを含む固体電解質組成物が開示されている。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2017-168435号公報

【特許文献2】国際公開第2017/099248号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1および特許文献2は、いずれも流動性のあるイオン液体を電極形成材料に添加することにより、電極活物質層内の空隙を埋め、イオン伝導パスを形成しようとするものである。しかしながら、上述したようなイオン液体を用いると、電極集電体に含まれる金属の腐食が生じ、良好な充放電効率を実現することができない場合がある。

20

【0006】

本開示は、上記実情に鑑みてなされたものであり、正極集電体の腐食を抑制することができ、かつ、高い充放電効率を実現することができる全固体電池用正極活物質層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】

上記課題を解決するために、本開示においては、正極活物質と、固体電解質と、イオン液体と、バインダーとを含有し、上記イオン液体が、グライムと、LiFSIと、LiPF₆とを含有し、上記グライムに対する上記LiFSIのモル比が、0.9以上1.1以下であり、上記グライムに対する上記LiPF₆のモル比が、0.3以上0.5以下であり、上記バインダーは、PVDF-HFPを含有する、全固体電池用正極活物質層を提供する。

30

【0008】

本開示によれば、LiPF₆とLiFSIとを所定の割合において共存させることにより、正極集電体の腐食を抑制することができ、かつ、高い充放電効率を実現することができる全固体電池用正極活物質層を得ることができる。

【発明の効果】

【0009】

本開示においては、正極集電体の腐食を抑制することができ、かつ、高い充放電効率を実現することができる全固体電池用正極活物質層を提供できるという効果を奏する。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本開示の全固体電池用正極活物質層内の分散状態の一例を説明する模式図である。

【図2】本開示の全固体電池用正極活物質層を製造する方法の一例を示す概略断面図である。

【図3】本開示の全固体電池用正極活物質層が用いられる全固体電池の一例を示す概略断面図である。

【図4】単極容量の測定に用いたプレスセルの構成を示す概略断面図である。

50

【図5】単極容量の測定中の容量・電圧の変化の一例を示すグラフである。

【図6】正極活物質層内の分散状態を説明する模式図である。

【図7】イオン液体の酸化分解による容量の低下がみられる電池における電圧・電流の変化の一例を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本開示について、詳細に説明する。なお、下記の説明において、「全固体電池」を「電池」と、「全固体電池用正極活物質層」を「正極活物質層」と略する場合がある。

【0012】

A. 全固体電池用正極活物質層

本開示の全固体電池用正極活物質層は、正極活物質と、固体電解質と、イオン液体と、バインダーとを少なくとも含有するものである。上記正極活物質層は、必要に応じて、導電助材をさらに含有していてもよい。

【0013】

図1に本開示の全固体電池用正極活物質層内の分散状態の一例を説明する模式図を示す。図1に示すように、正極活物質層11は、正極活物質1と、固体電解質2と、イオン液体3と、バインダー4とを含有する。本開示は、上記イオン液体におけるグライムと、LiFSIと、LiPF₆とのモル比が所定の範囲内であり、かつ、上記バインダーがPVDF-HFPを含有することを大きな特徴とする。

【0014】

上述したように、全固体電池の電極活物質層においては層の厚み方向における電極活物質の重なり等に起因して電極活物質層内に空隙が発生し、イオン伝導パスの途切れ等の原因となり電池の出力が低下する可能性がある（図6参照）。そこで、界面抵抗を抑制するために電極形成材料にイオン液体を添加すると、電極集電体に含まれる金属の腐食が生じ、良好な充放電効率を実現することができない場合がある。なお、図6は、正極活物質層内の分散状態を説明する模式図である。

【0015】

上述した充放電効率の低下は、電池を一定以上の電圧で使用すると、イオン液体が酸化分解された結果、電極集電体の腐食が生じ、溶出することにより、界面抵抗が上昇していると推測される（図7の、イオン液体の酸化分解による容量の低下がみられる電池における電圧・電流の変化の一例を示すグラフ参照）。このような不具合を解消しようと本発明者が鋭意研究した結果、LiFSIおよびLiPF₆を含むイオン液体において、イオン液体におけるグライムと、LiFSIと、LiPF₆とが所定の割合で含有されている場合、正極集電体の腐食を抑制することができることを見出した。正極集電体の腐食を抑制できる理由は明らかではないが、以下のように推測される。

【0016】

イオン液体中のFSIアニオンが分解されて生じたフッ化物が正極集電体の金属を腐食し、正極集電体の表面に金属酸化物や金属フッ化物等の被膜が形成されると、当該被膜の存在により、さらなるFSIアニオンの分解は抑制され、その結果、正極集電体のさらなる腐食も抑制されると推測される。すなわち、金属酸化物や金属フッ化物等の被膜の形成には、FSIアニオンが分解されることが必要である。しかしながらFSIアニオンは分解されやすいので、金属酸化物や金属フッ化物等の被膜が形成されるよりも前に、FSIアニオンが多量に分解されてしまうと、イオン伝導度が低下し、充放電効率が低下してしまうことが予測される。そこで、FSIアニオンの分解速度を遅くし、金属酸化物や金属フッ化物等の被膜の形成に必要な分だけFSIアニオンを分解させるために、本開示においては、LiPF₆とLiFSIとを所定の割合において共存させる。これにより、過剰なFSIアニオンの分解が抑制され、充放電効率が向上したと推測される。

以下、本開示の全固体電池用正極活物質層について、詳細に説明する。

【0017】

1. イオン液体

イオン液体は、グライムと、 LiFSI と、 LiPF_6 とを少なくとも含有するものである。グライムに対する LiFSI のモル比は、通常、0.9以上であり、0.95以上であつてもよい。一方、グライムに対する LiFSI のモル比は、通常、1.1以下であり、1.05以下であつてもよい。特に、グライムに対する LiFSI のモル比は1であることが好ましい。

【0018】

また、グライムに対する LiPF_6 のモル比は、通常、0.3以上0.5以下である。 LiPF_6 のモル比が小さ過ぎるとFSIアニオンの分解速度が速すぎ、正極活物質層におけるイオン伝導度が低下する可能性があり、 LiPF_6 のモル比が大き過ぎると正極集電体の表面に被膜を十分に形成できない可能性がある。また、グライムに対する LiFSI および LiPF_6 のモル比が小さ過ぎても、大き過ぎても、正極活物質層の充填率やイオン伝導度を十分に向上させることができない可能性がある。

10

【0019】

正極活物質層におけるイオン液体の含有量は後述するバインダーの含有量に応じて適宜調整することが好ましい。例えば、正極活物質層において、イオン液体とバインダーとの合計の含有量が正極活物質層の全重量に対し、5.5重量%以下とすることができ、5.0重量%とすることができる。イオン液体とバインダーとの合計の含有量の下限は特に限定されるものではなく、イオン液体およびバインダーがわずかでも含まれていれば、これらを含まない場合と比較して、正極活物質層の性能が向上する。例えば、正極活物質層の全重量に対し、イオン液体とバインダーとの合計の含有量を、4.7重量%以上とすることができ、

20

【0020】

中でも、イオン液体の含有量は、正極活物質層の全重量に対し、5.0重量%以下であることが好ましく、4.7重量%以下であることがより好ましい。正極活物質層におけるイオン液体の含有量が多すぎると、イオン液体が正極活物質層から漏れ出る可能性があり、少なすぎると、イオン液体を添加したことによる界面抵抗の抑制効果を十分に得られない可能性がある。

【0021】

イオン液体に含まれるグライムは、両末端が同じアルキル基でも、異なるアルキル基であってもよく、例えば、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、トリメチレングリコールメチルエチルエーテルなどのトリグライム(G3)、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールメチルエチルエーテルなどのテトラグライム(G4)が挙げられ、中でも、テトラグライムが好適に用いられる。また、アルキル基はフッ素で置換されていても良い。グライムは、単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

30

【0022】

イオン液体に含まれる LiFSI (リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド)は、通常、 Li と、FSIアニオンとを含有する。FSIアニオンは、分解されてフッ化物を生成する。

40

【0023】

イオン液体に含まれる LiPF_6 (六フッ化リン酸リチウム)は、リチウム電池において電解質として用いられることもある、イオン伝導度が高い物質である。イオン液体が LiFSI に加えて LiPF_6 を一定量含むことにより、FSIアニオンが過剰に分解されることを抑制するとともに、正極活物質層内のイオン伝導度を向上することができる。

【0024】

2. バインダー

バインダーは、ビニリデンフルオライド(VDF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)との共重合体であるPVDF-HFP (ポリビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)を含有するものである。PVDF-HFPは、イオン伝導性が比較

50

的高い。上記バインダー全体における、P V D F - H F P の割合は、50体積%以上であってもよく、70体積%以上であってもよく、90体積%以上であってもよく、通常は、100体積%以下である。また、バインダーとして、P V D F - H F P のみが用いられてもよい。

【0025】

3. 正極活物質

正極活物質は、特に限定されないが、典型的には酸化物活物質が挙げられる。酸化物活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiVO_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、 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 、 LiNiPO_4 、 LiCuPO_4 等のオリビン型活物質が挙げられる。

10

【0026】

また、正極活物質の表面は、コート層で被覆されていてもよい。コート層により、正極活物質と固体電解質とが反応することを抑制できる。コート層としては、例えば、 LiNbO_3 、 Li_3PO_4 、 LiPON 等の Li イオン伝導性酸化物が挙げられる。コート層の平均厚さは、例えば1nm以上である。一方、コート層の平均厚さは、例えば20nm以下であり、10nm以下であってもよい。

【0027】

正極活物質の形状としては、例えば、粒子状が挙げられる。正極活物質の平均粒径(D_{50})は、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上、 $50\mu\text{m}$ 以下である。なお、平均粒径は、例えば、レーザー回折式粒度分布計、走査型電子顕微鏡(SEM)による測定から算出できる。

20

【0028】

4. 固体電解質

本開示における固体電解質は、全固体電池で使用可能な固体電解質であれば特に限定されない。固体電解質としては、例えば、硫化物固体電解質、酸化物固体電解質、窒化物固体電解質、ハロゲン化物固体電解質等の無機固体電解質が挙げられ、中でも、硫化物固体電解質が好適に用いられる。

【0029】

硫化物固体電解質としては、例えば、 Li 元素、 X 元素(X は、 P 、 Si 、 Ge 、 Sn 、 B 、 Al 、 Ga 、 In の少なくとも一種である)、および、 S 元素を含有する固体電解質が挙げられる。また、硫化物固体電解質は、 O 元素およびハロゲン元素の少なくとも一方をさらに含有していてもよい。硫化物固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{LiI}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Li}_2\text{O}-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiI}-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiBr}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{LiCl}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{Z}_m\text{S}_n$ (ただし、 m 、 n は正の数。 Z は、 Ge 、 Zn 、 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、 P 、 Si 、 Ge 、 B 、 Al 、 Ga 、 In のいずれか。)が挙げられる。また、固体電解質の含有量は、全固体電池の用途に応じて適宜調製される。

30

40

【0030】

5. 導電助材

正極活物質層は、必要に応じて、導電助材をさらに含有していてもよい。導電助材としては、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が挙げられる。また、正極活物質層は、必要に応じて、増粘剤、分散剤等の添加剤を含有していてもよい。

【0031】

50

6. 正極活物質層の形成方法

正極活物質層の形成方法としては、例えば、図2に例示するように、正極集電体14を準備し（図2（a））、正極集電体14上に、正極活物質、固体電解質、イオン液体、バインダー、導電助材、溶媒等を含有する正極用スラリーを塗工し、塗工層21を形成する塗工層形成工程（図2（b））と、塗工層21を乾燥し、正極活物質層11を形成する乾燥工程（図2（c））とを有する方法が挙げられる。なお、図2は、本開示の全固体電池用正極活物質層を製造する方法の一例を示す概略断面図である。

【0032】

上記正極用スラリーの調製方法としては、例えば、正極用スラリーに含有される材料を混練する方法が挙げられる。上記混練は、正極用スラリーに含有される全ての材料を一度に混練しても、2以上の材料を予め混練し、その後他の材料を添加するなど、複数回に分けて行ってもよい。混練方法としては、例えば、超音波ホモジナイザー、振盪器、薄膜旋廻型ミキサー、ディゾルバー、ホモミキサー、ニーダー、ロールミル、サンドミル、アトライター、ボールミル、パイプレーターミル、高速インペラーミルが挙げられる。正極用スラリーの塗工方法としては、例えば、ドクターブレード法、ダイコート法、グラビアコート法、スプレー塗工法、静電塗工法、バー塗工法が挙げられる。

【0033】

また、正極集電体上に正極用スラリーを塗工することで、正極集電体および正極活物質層の間の密着性が良好な正極を得ることができる。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、カーボンが挙げられる。

【0034】

また、塗工層の乾燥方法は、特に限定されないが、例えば、温風・熱風乾燥、赤外線乾燥、減圧乾燥、誘電加熱乾燥等の一般的な方法が挙げられる。また、乾燥雰囲気としては、例えば、Arガス雰囲気および窒素ガス雰囲気等の不活性ガス雰囲気、大気雰囲気、真空が挙げられる。乾燥温度は、特に限定されず、塗工層に含まれる材料が劣化しない温度であることが好ましい。

【0035】

塗工層の乾燥後、必要に応じて、熱処理およびプレス処理の少なくとも一方を行ってもよい。熱処理としては、例えば、固体電解質を結晶化するための熱処理が挙げられる。プレス処理としては、例えば、正極活物質層を緻密化するためのプレス処理が挙げられる。本開示において得られる正極活物質層の厚さは、例えば0.1μm以上である。一方、得られる正極活物質層の厚さは、例えば1000μm以下であり、300μm以下であってもよい。

【0036】

B. 全固体リチウム硫黄電池

上述した本開示の全固体電池用正極活物質層は、例えば、正極、固体電解質層、および、負極がこの順で積層された構造を有するものなど、任意の全固体電池において用いることができる。図3は、本開示の全固体電池用正極活物質層が用いられる全固体電池の一例を示す概略断面図である。図3に示す全固体電池100は、正極活物質層11と、負極活物質層12と、正極活物質層11および負極活物質層12の間に形成された固体電解質層13と、正極活物質層11の集電を行う正極集電体14と、負極活物質層12の集電を行う負極集電体15と、これらの部材を収納する電池ケース16と、を有する。

【0037】

本開示の全固体電池用正極活物質層を用いることにより、良好な電池特性を有する全固体電池を得ることができる。このような全固体電池は、例えば、固体電解質をプレスして固体電解質層を作製し、この固体電解質層の一方の面に正極を配置してプレスし、さらに、正極が形成されている側とは反対側の固体電解質層の表面へ負極を配置してプレスするなど、公知の方法により製造することができる。

【0038】

固体電解質層に用いられる固体電解質は、全固体電池で使用可能な固体電解質であれば特

10

20

30

40

50

に限定されず、例えば、上述した「A. 全固体電池用正極活物質層、4. 固体電解質」の項において例示されているものを用いることができる。

【0039】

上記負極は、リチウムイオンを吸蔵放出する材料を負極活物質として含有するものであれば特に限定されるものではなく、負極活物質を含有する層の他に、負極集電体を有していてもよい。このような負極活物質としては、例えば、リチウム箔などのリチウム金属、リチウムとアルミニウムやシリコン、スズ、マグネシウムなどとの合金であるリチウム合金の他、リチウムイオンを吸蔵放出できる金属酸化物、金属硫化物、炭素材料などを挙げることができる。その中でも、理論容量密度が高く、取り扱いが容易で電池セルを組み立て易いことからリチウム金属が好ましい。負極集電体としては、例えば、銅、アルミニウム、ニッケル、ステンレスなどの金属を用いることができる。

10

【0040】

なお、本開示は、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、本開示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開示の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0041】

本開示をさらに具体的に説明する。

【0042】

1. 正極の作製

20

イオン液体にバインダーを入れてよく混ぜ、約80℃のホットプレートで1時間加熱し、ジェル状物質を得た。次に、酪酸ブチル中に、ジェル状物質を投入し、超音波ホモジナイザーで30秒間攪拌した。その後、導電助材(VGCF)と、固体電解質(Li₂S-P₂S₅系ガラスセラミック)と、正極活物質(LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂)とをこの順に投入し、超音波ホモジナイザーで30秒間攪拌し、攪拌機で5分間攪拌して正極用スラリーを得た。

【0043】

正極用スラリーの固形分全体に対する各材料の含有量は、バインダーが1.3重量%、固体電解質が10重量%、導電助材が1.3重量%、正極活物質およびイオン液体の合計が87.4重量%であった。例えば、イオン液体の含有量が4.7重量%である場合、正極活物質の含有量を82.7重量%とし、イオン液体の含有量が5.0重量%である場合、正極活物質の含有量を82.4重量%とした。なお、固形分には、イオン液体も含まれる。

30

【0044】

上記正極用スラリーの固形分濃度は、約50%に調整した。得られた正極用スラリーをドクターブレードで正極集電体上に塗工し、グローブボックス内で自然乾燥(30~60分)後、100℃のホットプレート上で30分間さらに乾燥させることで、評価用の正極を得た。

【0045】

上記の正極の作製において、バインダーの種類、イオン液体構成物質のモル比、イオン液体の添加量を変化させることで、種々の正極用スラリーを作製し、正極を得た。下記表1にそれらの詳細を示す。なお、表1中のG4はテトラエチレングリコールジメチルエーテルであり、SBRはスチレンブタジエンゴムである。また、表1中の「バインダー：イオン液体」はモル比である。

40

【0046】

2. 単極充放電容量の測定

図4に示すようなプレスセルを用いて、以下の手順で正極活物質層の単極充放電容量を測定した。

(1) リチウム箔をφ3mmに打ち抜く

(2) 打ち抜いたリチウム箔をSUSピンの上に配置する

50

- (3) インジウム箔をφ10mmに打ち抜く
 (4) リチウム箔の上にインジウム箔を配置する
 (5) インジウム箔の上に透明フィルム(PPフィルム)を配置し、上から指で軽く押す
 (6) 1ton(3.4MPa)でプレス(30秒間保持)
 (7) はみ出したインジウム箔を切り取る
 (8) バリ等を除去する
 (9) インジウム箔中にリチウムが拡散するのを待つ(一晚)
 (10) SUSピンをプレスセルに投入し、固体電解質100mg(±0.3mg)をプレスセルに投入し、1tonでプレス(30秒間保持)
 (11) プレスセルに正極をさらに投入し、4.3tonでプレス(2分間保持)
 (12) プレスセルの、正極を投入した側の反対側に、一晚置いたインジウム箔を投入し、2tonでプレス(30秒間保持)
 (13) 6Nmで拘束し、ガラスデシケーターに投入し、プレスセルを完成させた。
 (14) 1/10Cで4.0Vになるまで定電流定電圧充電後、1/10Cで2.5Vになるまで定電流定電圧放電
 (15) 電圧を0.1Vずつ上げ、4.3Vまで測定を実施
 (16) 充電側の4.0Vおよび4.3Vの容量で単極充放電効率を計算

【0047】

単極充放電効率は、充電側の4.0Vと4.3Vとの容量を用いて計算した(図5参照)

下記表1に、単極充放電効率の計算結果を示す。

【0048】

3. イオン液体の排出(液漏れ)の有無

作製した正極をステンレス鋼からなる袋に入れ、真空密封後、50~100kNの圧力でホットロールプレスを実施した。その後、袋を開封し、正極の外部にイオン液体が排出されているか否かを目視で確認した。下記表1に、イオン液体の排出の有無を示す。

【0049】

【表1】

	イオン液体			イオン液体モル比 (G4:LiFSI:LiPF ₆)	バインダー	バインダー: イオン液体	イオン液体 含有量(重量%)	合材からの 排出	充放電 効率(%)
	(溶媒種)	(塩)	(塩)						
実施例1	G4	LiFSI	LiPF ₆	1:1:0.3	PVDF-HFP	15:85	4.7	なし	90
実施例2	G4	LiFSI	LiPF ₆	1:1:0.3	PVDF-HFP	15:85	5	なし	92
実施例3	G4	LiFSI	LiPF ₆	1:1:0.5	PVDF-HFP	15:85	5	なし	96
比較例1	G4	LiFSI	—	1:1:2	PVDF-HFP	10:85	6.5	あり	—
比較例2	G4	LiFSI	—	1:1:5	PVDF-HFP	10:85	6	あり	—
比較例3	G4	LiFSI	—	1:1:5	PVDF-HFP	10:85	5.5	あり	—
比較例4	G4	LiFSI	—	1:1:5	PVDF-HFP	10:85	5	なし	80
比較例5	G4	LiFSI	—	1:1:7.5	PVDF-HFP	10:85	4.7	なし	88
比較例6	G4	LiFSI	—	1:2	PVDF-HFP	10:85	4.7	なし	84
比較例7	G4	—	LiPF ₆	1:1	PVDF-HFP	10:85	4.7	なし	52
比較例8	G4	—	LiPF ₆	1:1:5	PVDF-HFP	15:85	4.7	なし	50
比較例9	G4	—	LiPF ₆	1:2	PVDF-HFP	15:85	4.7	なし	47
比較例10	G4	LiFSI	LiPF ₆	1:0.7:0.5	PVDF-HFP	10:90	5	なし	83
比較例11	G4	LiFSI	LiPF ₆	1:0.7:0.5	PVDF-HFP	15:85	5	なし	83
比較例12	G4	LiFSI	LiPF ₆	1:1:0.3	PVDF	15:85	5	なし	84
比較例13	G4	LiFSI	LiPF ₆	1:1:0.3	SBR	15:85	5	なし	81
比較例14	G4	LiFSI	LiPF ₆	1:1:0.5	PVDF	15:85	5	なし	84
比較例15	G4	LiFSI	LiPF ₆	1:1:0.5	SBR	15:85	5	なし	81

【0050】

表1に示すように、イオン液体構成物質のモル比が所定の範囲内である実施例1～3においては、所定の範囲外である比較例1～11よりも充放電効率が高かった（90%以上）。また、イオン液体が、塩としてLiFSIのみ、または、LiPF₆のみを含有する比較例1～9においては、LiFSIおよびLiPF₆の両方を塩として含むものよりも大幅に充放電効率が低かった。さらに、バインダーとしてPVDF-HFPを用いた実施例1～3は、バインダーとしてPVDF（ポリフッ化ビニリデン）やSBR（スチレンブタジエンゴム）を用いた比較例12～15よりも、充放電効率が高かった。加えて、イオン液体の添加量が多い比較例1～3においては、イオン液体が漏れ出ていることが確認された。

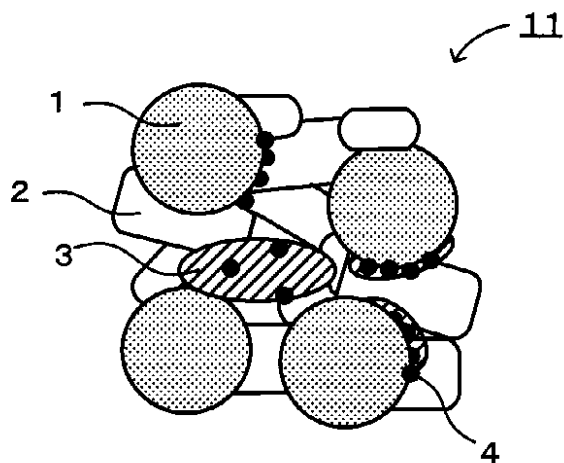
10

【符号の説明】

【0051】

- 11 … 正極活物質層
- 1 … 正極活物質
- 2 … 固体電解質
- 3 … イオン液体
- 4 … バインダー

【図1】



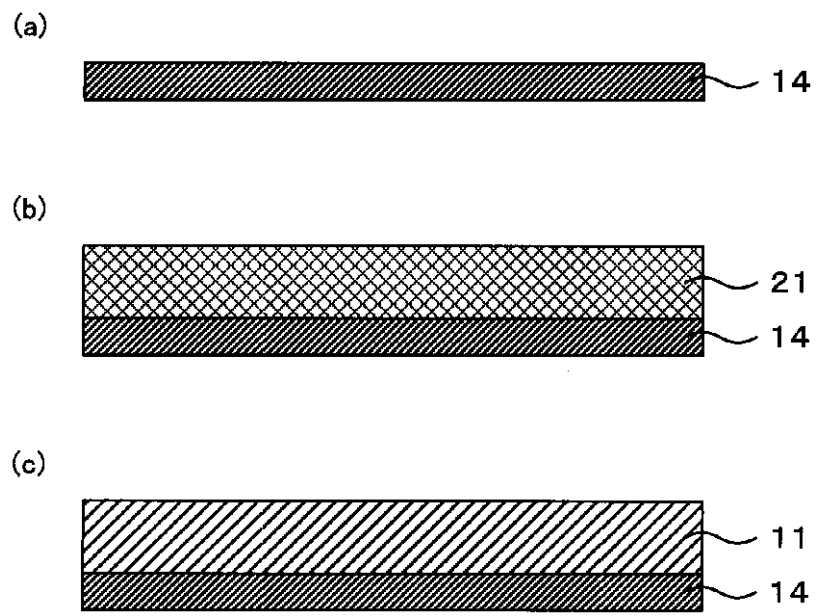
20

30

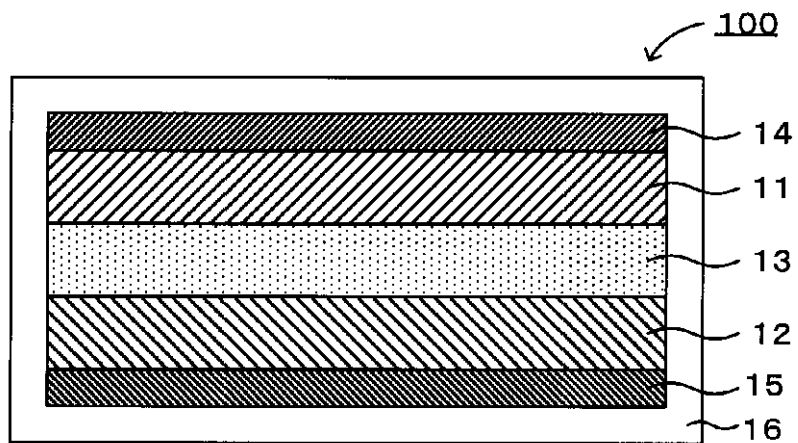
40

50

【図2】



【図3】



10

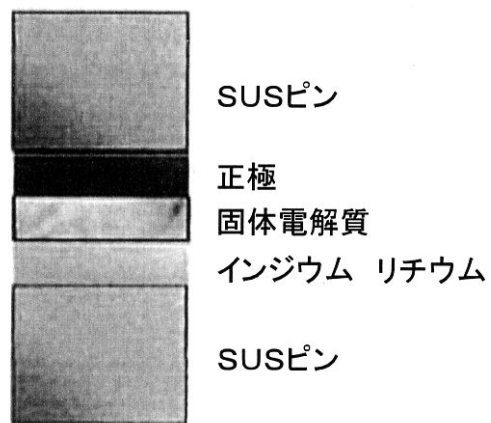
20

30

40

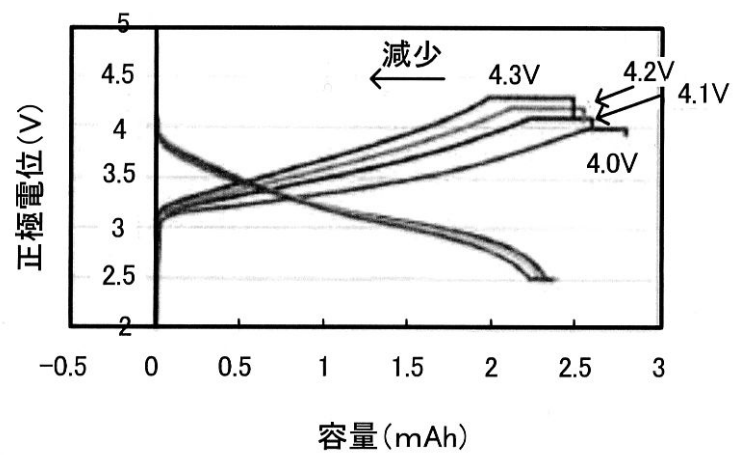
50

【図4】



10

【図5】



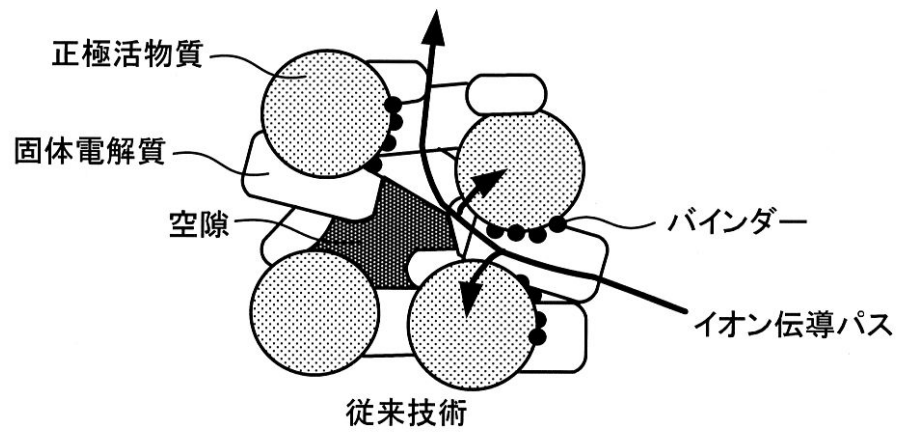
20

30

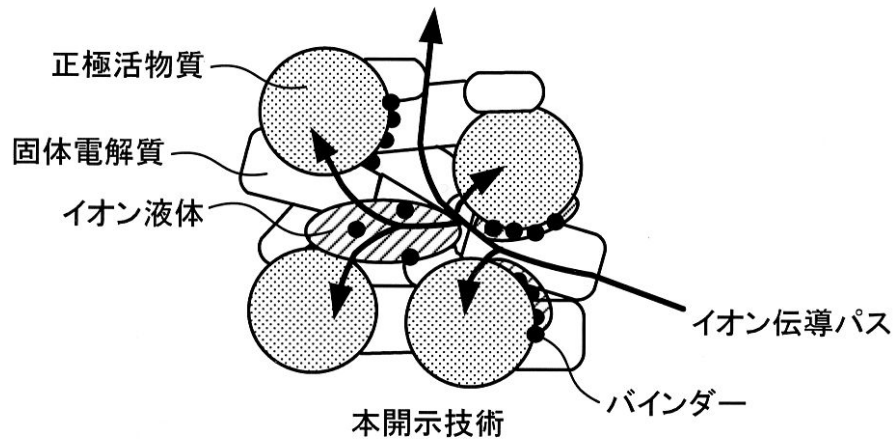
40

50

【図6】



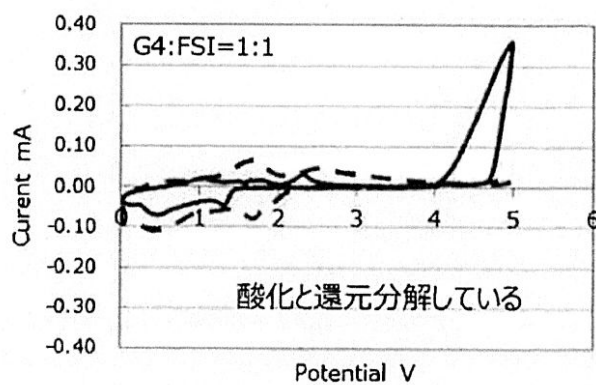
10



20

30

【図7】



40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2020-038771 (JP, A)
特開2018-195372 (JP, A)
特開2018-152196 (JP, A)
特開2017-168435 (JP, A)
国際公開第2018/139580 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/13
H01M 4/62
H01M 10/0562