

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5113393号
(P5113393)

(45) 発行日 平成25年1月9日(2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月19日(2012.10.19)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/134 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 5
HO 1 M 4/1395 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 1 2
HO 1 M 4/06 (2006.01)	HO 1 M 4/06 X
HO 1 M 4/12 (2006.01)	HO 1 M 4/12 G
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 O
請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2007-11576 (P2007-11576)	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成19年1月22日 (2007.1.22)		パナソニック株式会社
(65) 公開番号	特開2008-177122 (P2008-177122A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成20年7月31日 (2008.7.31)	(74) 代理人	100067828
審査請求日	平成22年1月15日 (2010.1.15)		弁理士 小谷 悦司
		(74) 代理人	100096150
			弁理士 伊藤 孝夫
		(74) 代理人	100109438
			弁理士 大月 伸介
		(72) 発明者	植田 智博
			大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内
		審査官	長谷川 真一
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 全固体型ポリマー電池用負極活物質、及びその製造方法、並びに、全固体型ポリマー電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムまたはリチウム合金と、前記リチウムまたはリチウム合金表面に被着される金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合を有する化合物からなる層とを有し、
前記金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合が、B - O 結合、Al - O 結合及び
Mg - O 結合からなる群から選ばれる少なくとも1つであることを特徴とする全固体型ポリマー電池用負極活物質。

【請求項 2】

前記層の厚みが5 ~ 1000 nmの厚みである請求項 1 に記載の全固体型ポリマー電池用負極活物質。

【請求項 3】

負極活物質として、請求項 1 または 2 に記載の全固体型ポリマー電池用負極活物質を備える全固体型ポリマー電池。

【請求項 4】

リチウムまたはリチウム合金表面に金属アルコキシドおよび / または半金属のアルコキシドを含有する液体を塗布する塗布工程、前記金属アルコキシドおよび / または半金属のアルコキシドを加水分解し、加水分解物を縮合させることにより金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合を有する化合物を形成させる工程を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の全固体型ポリマー電池用負極活物質の製造方法。

【請求項 5】

加熱しながら前記加水分解し、加水分解物を縮合させる請求項4に記載の全固体型ポリマー電池用負極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム系負極活物質を用いた全固体型ポリマー電池用負極活物質、及びその製造方法、並びに、全固体型ポリマー電池に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質電池は、正極と負極との間に電解液を介在させた電解液型電池と、正極と負極との間に固体電解質を介在させた固体型電池とに大別することができる。固体型電池は、液漏れのおそれがないために電池の安全性や信頼性が高く、また、電池の薄型化や積層化が可能であるという長所を有する。

【0003】

固体型電池に使用される固体電解質としては、無機材料や有機材料が用いられている。このうち無機材料からなる固体電解質はイオン伝導性は高いが、脆性が高いために可撓性を有する膜に加工することが困難である。一方、有機高分子からなるポリマー電解質は、柔軟性があり、薄膜の成膜が可能である点から、薄型で高エネルギー密度の固体電解質材料として期待されている。

【0004】

ポリマー電解質としては、ポリエチレンオキサイドとリチウム塩やナトリウム塩等とを複合化したポリマー電解質が知られているが、室温でのイオン伝導性が $10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$ と低いために、得られる電池容量が低いという問題があった。

【0005】

前記問題を解決すべく、例えば非特許文献1には、短いエチレンオキシド鎖を側鎖に有する、分子配列が無定形化され、ガラス転移温度が低下された、櫛型のポリエチレンオキサイドを含有するポリマー電解質を用いることにより、室温で $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の導電率を実現させた電池が報告されている。

【0006】

しかしながら、非特許文献1に記載されたような、室温で $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上の導電率を示すポリマー電解質を全固体型のポリマー一次電池に用いた場合には、放電末期に内部抵抗が増大して放電容量が小さくなるという問題があった。また、上記ポリマー電解質を全固体型ポリマー二次電池に用いた場合には、充放電反応を繰り返すことにより内部抵抗が増大するという問題があった。

【0007】

ところで、リチウム系負極活物質を用いたリチウム一次電池は、放電することにより、負極がリチウムイオンを放出して体積が減少する。そして、正極と負極との間の緊迫度が低下し、その結果、放電末期に内部抵抗が増加して、放電が安定せず、電池容量が小さくなるという問題が知られている。

【0008】

前記問題を解決すべく、例えば特許文献1には、負極活物質をリチウム合金とし、負極に含まれるリチウム以外の金属を2.5～10質量%とすることにより、リチウム以外の金属が放電時の負極体積減少を抑制するように作用して、正極と負極との間の緊迫度を一定に保ち、これにより、放電末期の放電曲線の段差による放電容量が小さくなるのを防止できることが開示されている。

【0009】

しかしながら、特許文献1に記載の負極活物質をリチウム合金とする手法は電解液型電池においては効果があるが、全固体型ポリマー電池のように流動性が乏しい電解質を用いた場合には効果が低く、放電容量が小さくなるのを十分に抑制できなかった。

【特許文献1】特開2004-327304号公報

10

20

30

40

50

【非特許文献 1】ポリマーバッテリーの最新技術II、金村聖志監修、p 1 1 3、シーエムシー出版

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

全固体型のポリマー電池に用いられるポリマー電解質は固体であるために、液体電解質やゲルポリマー電解質に比べて、流動性が乏しく、正負極活物質と電解質との接触面積を維持することは難しい。

【0011】

また特に、負極活物質にリチウムまたはリチウム合金（以下、リチウム系活物質ともいう）を用いた場合には、充放電反応により、負極活物質の体積が大きく変動するために、負極活物質とポリマー電解質との接触面積を十分に保つことは極めて困難であった。

【0012】

全固体型ポリマー電池においては、上記のような接触面積の低下により、放電末期に内部抵抗が増加したり、二次電池においては充放電を繰り返すことにより放電容量が低下する、すなわち、サイクル特性が悪いという問題があった。

【0013】

本発明は、負極活物質としてリチウム系活物質を用いた全固体型ポリマー電池において、放電末期における内部抵抗の増加を抑制し、また、二次電池のサイクル特性に優れた全固体型ポリマー電池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】

【0014】

本発明者は、従来の全固体型ポリマー電池が放電容量が小さく、また、二次電池のサイクル特性が悪かった理由は、充放電反応により負極活物質とポリマー電解質との密着性が低下するために、負極活物質とポリマー電解質との界面（以下、負極界面ともよぶ）の抵抗（以下、界面抵抗ともよぶ）が大きくなるためであると考えた。そして、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、以下の本発明を完成するに至った。

【0015】

すなわち、本発明の全固体型ポリマー電池用負極活物質は、リチウムまたはリチウム合金と、前記リチウムまたはリチウム合金表面に被着される金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合を有する化合物からなる層を有するものである。このような構成の負極活物質を全固体型ポリマー電池用の負極活物質として用いることにより、ポリマー電解質と負極活物質との密着性が高くなる。その結果、放電末期の界面抵抗の増加が小さくなり、また、二次電池のサイクル特性に優れた全固体型ポリマー電池が得られる。

【0016】

また、前記金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合としては、B - O 結合、Al - O 結合、Ga - O 結合、In - O 結合、Mg - O 結合、Zr - O 結合、及び Si - O 結合からなる群から選ばれる少なくとも 1 つであることが、ポリマー電解質と負極活物質との密着性が、特に高くなる点から好ましい。

【0017】

また、前記層の厚みとしては、5 ~ 1000 nm の厚みであることが、イオン伝導性に優れている点から好ましい。

【0018】

本発明の全固体型ポリマー電池は、負極活物質として、上記全固体型ポリマー電池用負極活物質を備える。このような構成によれば、電池容量に優れ、またサイクル特性にも優れた全固体型ポリマー電池が得られる。

【0019】

また、本発明の全固体型ポリマー電池用負極活物質の製造方法は、リチウムまたはリチウム合金表面に金属アルコキシドおよび / または半金属のアルコキシドを含有する液体を塗布する塗布工程、前記塗布された液体中の金属アルコキシドおよび / または半金属のアル

10

20

30

40

50

ルコキシドを加水分解し、加水分解物を縮合させることにより金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合を有する化合物を形成させる工程を有する。このような製造方法によれば、上記リチウムまたはリチウム合金表面に被着される金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合を有する化合物からなる層を容易に形成することができる。

【 0 0 2 0 】

また、前記全固体型ポリマー電池用負極活物質の製造方法としては、加熱しながら前記加水分解し、加水分解物を縮合させることが好ましい。加熱処理することにより、得られる層がより均一になり、密着性がさらに高くなる。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 1 】

本発明によれば、負極活物質としてリチウム系活物質を用いた全固体型ポリマー電池において、放電末期における内部抵抗の大きな増加を抑制でき、また、二次電池のサイクル特性に優れる全固体型ポリマー電池が得られる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 2 】

以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

【 0 0 2 3 】

本発明に係る全固体型ポリマー電池用負極活物質は、リチウムまたはリチウム合金表面に、金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合（以下、単に M - O 結合とも呼ぶ）を有する化合物からなる層を有するものである。このような構成によれば、負極界面に存在する M - O 結合を有する化合物からなる層が負極活物質とポリマー電解質との密着性を高めることにより、充放電の際の負極活物質とポリマー電解質との密着性の低下を抑制することができ、負極界面において、良好なイオン伝導パスを確保することができる。その結果、電池容量に優れ、また、放電末期の内部抵抗の増加を抑制し、二次電池においては、サイクル特性に優れる全固体型ポリマー電池が得られる。

【 0 0 2 4 】

本発明に用いられるリチウムまたはリチウム合金としては、リチウム系負極活物質として、従来から用いられている、リチウム単体や、Li - Si 合金、Li - Sn 合金、Li - Al 合金、Li - Ga 合金、Li - Mg 合金、Li - In 合金等が挙げられる。さらにこれらの合金との酸化物でも良く、例えば Li - SiO_x 等が挙げられる。また、リチウムまたはリチウム合金表面には、さらに、酸化リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム等が存在してもよい。

【 0 0 2 5 】

金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合（M - O 結合）を有する化合物からなる層は、負極活物質とポリマー電解質との密着性を高めるための層である。M - O 結合を有する化合物においては、電気陰性度が大きい酸素元素を有するために、金属および / または半金属元素が相対的に正に荷電している。このために、M - O 結合を有する化合物からなる層とポリマー電解質とが接触した場合には、M - O 結合を有する化合物からなる層とポリマー電解質との間に静電的に相互作用すると考えられる。そして、負極活物質が体積変動した場合等においても、負極活物質とポリマー電解質との密着性を十分に維持することができる。

【 0 0 2 6 】

前記金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合の具体例としては、B - O 結合、Al - O 結合、Ga - O 結合、In - O 結合、Mg - O 結合、Zr - O 結合、Si - O 結合、P - O 結合、Te - O 結合等が挙げられる。これらの中では、特に、B - O 結合、Al - O 結合、Ga - O 結合、In - O 結合、Mg - O 結合、Zr - O 結合、及び Si - O 結合からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。B、Al、Ga、In、Mg、Zr、及び Si から選ばれる少なくとも 1 種の元素は、電気陰性度が比較的小さい元素であるために、M - O 結合を有する化合物からなる層と、ポリマー電解質との間に、より強い静電的な相互作用が作用することにより、密着性がより高まるためである。

10

20

30

40

50

【0027】

このような、M - O 結合を有する化合物からなる層の厚みとしては、5 ~ 1000 nm、さらには、5 ~ 500 nmであることが好ましい。層の厚みが1000 nmを超える場合には、負極界面におけるイオン伝導が妨げられるおそれがあるために好ましくない。

【0028】

金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合を有する化合物からなる層は、以下のような方法により形成することができる。

【0029】

リチウムまたはリチウム合金の表面に金属アルコキシドおよび / または半金属のアルコキシドを含有する液体を塗布したのち、前記アルコキシドを加水分解し、加水分解物を縮合させることにより金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合を有する化合物を形成させることができる。この方法によれば、リチウムまたはリチウム合金の表面に存在する微量の水分等により上記アルコキシドが加水分解され、さらに、加水分解物が縮合することにより M - O 結合を有する化合物を有する層が形成される。

10

【0030】

なお、リチウムまたはリチウム合金は、その金属箔が、負極集電体である、例えば、銅箔等に予め圧着されていることが好ましい。

【0031】

金属アルコキシド、及び半金属のアルコキシドとしては、金属及び半金属元素のエトキシド、メトキシド、プロポキシド、ブトキシドアルコキシドを有する化合物であれば特に限定なく用いられる。その具体例としては、例えば、トリ - i - プロポキシボロン等のボロンアルコキシド、トリ - i - プロポキシアルミニウム等のアルミニウムアルコキシド、トリ - i - プロポキシガリウム等のガリウムアルコキシド、トリ - i - プロポキシインジウム等のインジウムアルコキシド、ジ - i - プロポキシマグネシウム等のマグネシウムアルコキシド、テトラ - i - プロポキシジルコニウム等のジルコニウムアルコキシド、テトラ - i - プロポキシシラン等のシランアルコキシド、リン酸トリ - i - プロプロピル、リン酸アルコキシド、テトラ - i - プロポキシテルル等のテルルアルコキシド等が挙げられる。

20

【0032】

リチウムまたはリチウム合金の表面に上記アルコキシドを塗布する際のアルコキシドの状態としては、用いられるアルコキシドが液体の場合には、特に調製を必要とすることなく、そのまま塗布することができる。一方、用いられるアルコキシドが固体の場合には、例えば、アルコキシドの粉末をジメトキシエタンなど低沸点の有機溶媒に溶解させてアルコキシド溶液を調製したのち、溶液状態で塗布することができる。

30

【0033】

上記アルコキシドをリチウムまたはリチウム合金の表面に塗布する方法は、とくに限定されず、スピコート、ディッピング、グラビアコート、ダイコートなどの方法を使用することができる。これらの中では、スピコートが、膜厚の調整が容易な点から、特に好ましい。

【0034】

リチウムまたはリチウム合金の表面に塗布されたアルコキシドは、水分により加水分解されて加水分解物を生成し、この加水分解物が縮合することにより金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合が形成される。

40

【0035】

なお、上記反応は、ドライエア、不活性ガス雰囲気など低露点環境で行われることが好ましく、さらには - 20 以下の低露点に管理された雰囲気が好ましい。このような雰囲気であれば、リチウムまたはリチウム合金の表面に存在する微量の水分とアルコキシドが反応して、M - O 結合を有する化合物を有する層を効果的に形成できるためである。

【0036】

上記反応は、アルコキシドをリチウムまたはリチウム合金の表面に塗布した後、熱処理

50

しながら行うことが好ましい。熱処理しながら上記反応を進行させた場合には、加水分解で生成するアルコールが除去されやすくなり、結果として形成される、金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合を有する化合物からなる層がより均一な層になるために好ましい。このときの加熱温度は、リチウムまたはリチウム合金の融点以下であることが好ましく、さらには、45 ~ 160 であることが好ましい。

【0037】

このようにして形成される、金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合を有する化合物からなる層の形成は、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) により確認できる。具体的には、XPS による分析において、B (1s)、Al (2p)、Ga (3s)、In (3d)、Mg (2p)、Zr (4p)、Si (2p)、P (2p)、Te (3d) のピークを確認することにより、B - O 結合、Al - O 結合、Ga - O 結合、In - O 結合、Mg - O 結合、Zr - O 結合、Si - O 結合、P - O 結合、Te - O 結合等の有無を確認することができる。

10

【0038】

次に、負極活物質として、上記全固体型ポリマー電池用負極活物質を備える、本発明の全固体型ポリマー電池を図1を参照にして説明する。

【0039】

図1は、本発明の全固体型ポリマー電池の模式断面図であり、1はリチウムまたはリチウム合金層、2はM - O 結合を有する化合物からなる層、3はポリマー電解質層、4は正極層、5は負極集電体、6は正極集電体、7はシール材である。

20

【0040】

本発明の全固体型ポリマー電池用負極活物質10は、リチウムまたはリチウム合金層1にM - O 結合を有する化合物からなる層2を被着することにより形成されている。

【0041】

本発明の全固体型ポリマー電池は、例えば、以下の様にして製造される。

【0042】

負極集電体5の片面に全固体型ポリマー電池用負極活物質10とポリマー電解質3とを積層してなる積層体と、正極集電体6の片面に正極層4が被着されてなる正極板12とを、正極層4とポリマー電解質層3とが対向するように重ね合わせ、シール材7により負極板11と正極板12との周縁部を封止することにより形成される。

30

【0043】

正極板12は、正極集電体6の片面に、正極活物質、導電剤、及び結着剤を含有する正極合剤を圧着するか、正極合剤を液体媒体中に溶解または分散させたスラリーを塗布、乾燥した後、圧延する方法等により得られる。

【0044】

正極活物質としては、電池の正極活物質として使用されるものであれば限定なく用いることができる。かかる正極活物質の例としては、例えば、 $(CF)_n$ 、 $(C_2F)_n$ 、 M_nO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS_2 、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $Li_xCo_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_xCo_yM_{1-y}O_z$ 、 $Li_xNi_{1-y}M_yO_z$ 、 $Li_xMn_2O_4$ 、 $Li_xMn_{2-y}M_yO_4$ ($M = Na, Mg, Sc, Y, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Cr, Pb, Sb, B$ のうち少なくとも一種)、(ここで $x = 0 \sim 1.2$ 、 $y = 0 \sim 0.9$ 、 $z = 2.0 \sim 2.3$) 等があげられる。ここで、上記の x 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。その他にも、バナジウム酸化物およびそのリチウム化合物、ニオブ酸化物およびそのリチウム化合物、有機導電性物質を用いた共役系ポリマー、シェブレル相化合物、オリビン系化合物等の他の正極活物質等も用いることができる。また、複数の異なった正極活物質を混合して用いてもよい。

40

【0045】

導電剤の具体例としては、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛等のグラファイト類、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、ファーネスブラック、ランブ

50

ラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維類、フッ化カーボン、アルミニウム粉などの金属粉末類、酸化亜鉛やチタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料などが挙げられる。

【0046】

また、正極の結着剤の具体例としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル、ポリアクリル酸ヘキシルエステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチルエステル、ポリメタクリル酸エチルエステル、ポリメタクリル酸ヘキシルエステル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。また、正極の結着剤としては、後に詳しく説明する、ポリマー電解質を用いてもよい。正極の結着剤としてポリマー電解質を用いた場合には、正極表面から深部に至るまでイオンが容易に到達することができるために、電池抵抗を低減できる点から好ましい。これらは、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0047】

正極合剤は、上記各成分を混練するか、または、脱水N-メチル-2-ピロリドン等の液体媒体中に溶解または分散させることにより混合される。

20

【0048】

そして、正極集電体6に、上記正極合剤を、圧着する方法、または、スラリーを塗布した後、乾燥する方法等により被着することにより正極層4が形成される。

【0049】

正極集電体6としては、多孔性の導電性基板や無孔の導電性基板が用いられる。正極集電体に用いられる導電性基板の具体例としては、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、チタンなどが挙げられる。

【0050】

本発明に用いられるポリマー電解質は、エーテル酸素やエステル酸素など、極性の高い酸素原子を分子中に有するポリマーとリチウム塩との複合体として形成される。このようなポリマー電解質においては、エーテル酸素やエステル酸素など、極性の高い酸素にリチウムイオンが配位することにより、イオン伝導性の高いポリマー電解質が得られる。このように、ポリマー電解質は相対的に負に荷電したエーテル酸素やエステル酸素が存在していることが高い導電率を示す電解質を得るための条件となっている。

30

【0051】

エーテル酸素やエステル酸素など、極性の高い酸素原子を分子中に有するポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシドとプロピレンオキシドとの共重合体等、エチレンオキシド単位、またはプロピレンオキシド単位を有するポリマーが好ましく用いられる。また、これらの中でも、ポリマー側鎖にエーテル酸素を有し、かつその鎖長を短くしたポリマーを用いた場合には、負極界面における効率のよいリチウムイオン移動が可能となる点から特に好ましい。

40

【0052】

ポリマー電解質に溶解させるリチウム塩としては、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等が挙げられる。これらは単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0053】

ポリマー電解質層3の形成方法を以下に説明する。

【0054】

50

ポリマー電解質層 3 は、上記ポリマーをアセトニトリル等の有機溶剤に溶解してポリマー溶液を調製した後、得られたポリマー溶液に上記リチウム塩を添加することによりポリマー電解質溶液を調製し、得られたポリマー電解質溶液を、全固体型ポリマー電池用負極活物質の金属 - 酸素結合および / または半金属 - 酸素結合を有する化合物からなる層の表面に塗布した後、乾燥することにより形成される。

【 0 0 5 5 】

本発明の電池の形態としては、扁平型、コイン型、円筒型、角型、ラミネート型、などが挙げられるが、その形態は特に限定されない。さらに、積層型、捲回型、バイポーラ型、の構成にすることも可能である。また、一次電池および二次電池のいずれにも構成することが可能である。

10

【実施例】

【 0 0 5 6 】

以下に、本発明を実施例に基づいて、詳細に説明する。

【 0 0 5 7 】

なお、下記の実施例は全て - 3 0 以下に露点管理されたドライエア雰囲気中で実施した。

【 0 0 5 8 】

(1) [リチウム系活物質負極板の作製及び評価 : (実施例 1 ~ 1 6 及び比較例 1 , 2)]

(リチウム系活物質負極板の作製)

20

厚さ 1 0 0 μ m の、表 1 に記載の負極活物質 (リチウム箔、リチウム - アルミニウム合金箔、リチウム - インジウム合金箔 (いずれも、本城金属製)) をそれぞれ、厚み 2 0 μ m の銅箔上に圧着したのち、直径 1 2 m m の円形に切り抜いて円板を得た。そして、得られた各円板のリチウム金属箔上に、表 1 に記載した金属アルコキシドをスピンコート法により塗布した。そして、1 2 0 で加熱処理することにより、リチウム金属箔上に厚さ 1 0 0 n m の金属 - 酸素結合、または、半金属 - 酸素結合を有する化合物からなる層を形成し、リチウム系活物質負極板を得た。

【 0 0 5 9 】

なお、金属アルコキシドのうち、トリ - i - プロポキシボロン、トリ - i - プロポキシアルミニウム、トリ - i - プロポキシガリウム、トリ - i - プロポキシインジウム、ジ - i - プロポキシマグネシウム、テトラ - i - プロポキシジルコニウム、テトラ - i - プロポキシシラン、及びリン酸トリ - i - プロポピルは、高純度化学研究所製のものを、テトラ - i - プロポキシテルルは A l f a A e s a r 製のものをを用いた。なお、トリ - i - プロポキシアルミニウム、トリ - i - プロポキシガリウム、トリ - i - プロポキシインジウム、及びジ - i - プロポキシマグネシウムは室温で固体であるために、ジメチルエーテル (D M E) を溶媒として、金属アルコキシド濃度が 5 質量 % となるような溶液を調製し、その溶液をスピンコート法により塗布した。

30

【 0 0 6 0 】

(リチウム系活物質負極板の評価)

そして、得られたリチウム系活物質負極板の活物質表面を X P S 分析した。X P S 分析には理学工業社製の X P S - 7 0 0 0 を使用し、X 線源が M g - K 、電圧 1 0 k V 、電流 1 0 m A の条件で測定した。帯電補正については、ハイドロカーボンの 1 s 電子の結合エネルギー、または後述するイオンエッチングに用いたアルゴンの 2 p 電子の結合エネルギーを基準に行った。

40

【 0 0 6 1 】

また、加速電圧 5 0 0 V 、角度 9 0 度、イオン電流密度 3 2 μ A / c m ² 、エッチングレート 1 n m / m i n の条件で 5 0 n m のイオンエッチングを行ったときの X P S 分析も同様に行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 2 】

【表 1】

	負極 活物質	アルコキシド	XPSで確認できた M-O結合 (表面)	XPSで確認できた M-O結合 (50nmエッチン グ後)
実施例 1	Li	トリ- <i>i</i> - プロポキシボロン	B-O結合	B-O結合
実施例 2	Li	トリ- <i>i</i> - プロポキシアルミニウム	Al-O結合	Al-O結合
実施例 3	Li	トリ- <i>i</i> - プロポキシガリウム	Ga-O結合	Ga-O結合
実施例 4	Li	トリ- <i>i</i> - プロポキシインジウム	In-O結合	In-O結合
実施例 5	Li	ジ- <i>i</i> - プロポキシマグネシウム	Mg-O結合	Mg-O結合
実施例 6	Li	テトラ- <i>i</i> - プロポキシジルコニウム	Zr-O結合	Zr-O結合
実施例 7	Li	テトラ- <i>i</i> - プロポキシシラン	Si-O結合	Si-O結合
実施例 8	Li	リン酸トリ- <i>i</i> - プロプロピル	P-O結合	P-O結合
実施例 9	Li	テトラ- <i>i</i> - プロポキシテルル	Te-O結合	Te-O結合
比較例 1	Li-Al 合金	なし	なし	Al-O結合
比較例 2	Li-In 合金	なし	なし	In-O結合
実施例 10	Li-Al 合金	トリ- <i>i</i> - プロポキシボロン	B-O結合	B-O結合 Al-O結合
実施例 11	Li-Al 合金	トリ- <i>i</i> - プロポキシアルミニウム	Al-O結合	Al-O結合
実施例 12	Li-Al 合金	トリ- <i>i</i> - プロポキシガリウム	Ga-O結合	Ga-O結合 Al-O結合
実施例 13	Li-Al 合金	トリ- <i>i</i> - プロポキシインジウム	In-O結合	In-O結合 Al-O結合
実施例 14	Li-Al 合金	ジ- <i>i</i> - プロポキシマグネシウム	Mg-O結合	Mg-O結合 Al-O結合
実施例 15	Li-Al 合金	テトラ- <i>i</i> - プロポキシジルコニウム	Zr-O結合	Mg-O結合 Al-O結合
実施例 16	Li-Al 合金	テトラ- <i>i</i> - プロポキシシラン	Si-O結合	Si-O結合 Al-O結合

【0063】

負極活物質にリチウム箔、またはLi-Al合金箔を使用し、その表面に金属アルコキシドを塗布した実施例1～16のリチウム系活物質負極板の表面には、金属-酸素結合を有する化合物からなる層が確認された。一方、比較例1～2の市販のLi-Al合金、及びLi-In合金の表面には、金属-酸素結合を有する化合物は認められず、50nm以上エッチング処理することにより、アルミニウム-酸素(Al-O)結合、インジウム-酸素(In-O)結合のピークが確認できた。

【0064】

(2) [ポリマー電解質層の作製]

アセトニトリル10gに平均分子量100,000のポリエチレンオキシド(Sigma-Aldrich製)1gを溶解させてポリエチレンオキシドのアセトニトリル溶液を

10

20

30

40

50

調製した。そして、前記アセトニトリル溶液に、リチウム塩として、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ をポリマー中のエチレンオキシド部のエーテル酸素濃度 $[\text{EO}]$ とリチウム塩中のリチウムイオン濃度 $[\text{Li}]$ のモル比率 $[\text{Li}]/[\text{EO}]$ が $1/50$ となるように添加して、ポリマー電解質溶液を調製した。

【0065】

得られたポリマー電解質溶液を、実施例1～16及び比較例1及び2で得られたリチウム系活物質負極板上にスピンコート法により塗布した。そして、真空乾燥を 80°C で48時間行い、溶媒成分を完全に除去することにより、リチウム系活物質負極板上にポリマー電解質層を形成し、実施例1～16及び比較例1及び2で得られたリチウム系活物質負極板とポリマー電解質層との積層体を得た。得られたポリマー電解質層の厚みは $30\mu\text{m}$ であった。

10

【0066】

(3) [全固体型ポリマー一次電池の作製及び評価]
(一次電池の作製)

正極活物質である 400°C で熱処理した電解二酸化マンガ (MnO_2)、導電剤であるアセチレンブラック、及び結着剤である平均分子量 $100,000$ のポリエチレンオキシドと $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ とをアセトニトリルに溶解させた溶液を、混練してペースト状の正極合剤を得た。ここで、 MnO_2 ：アセチレンブラック：ポリマー電解質 = $70\text{質量}\% : 20\text{質量}\% : 10\text{質量}\%$ になるように配合した。なお、ポリマー電解質は、固形分の重量で計算した。

20

【0067】

得られたペースト状の正極合剤を厚み $20\mu\text{m}$ のアルミニウム箔の片面に塗布し、 120°C で24時間乾燥した後、ロールプレスで圧延することにより正極層4aを形成し、フィルム状電極を得た。そして、得られたフィルム状電極を直径 10mm の円形に切り抜くことにより正極板12aを得た。形成された MnO_2 を含有する正極層4aの厚みは $10\mu\text{m}$ であった。

【0068】

そして、実施例1～16及び比較例1及び2で得られたリチウム系活物質負極板11aとポリマー電解質層3aとの積層体と、正極板12aとを、それぞれ図1に示すように、ポリマー電解質層3aと正極層4aとが対向するように重ね合わせ、さらに窓枠状の絶縁樹脂フィルムからなるシール材7aを負極板11aと正極板12aとの周縁部に配設した。そして、シール材7aを溶着させて封止することにより、扁平型全固体型ポリマー一次電池を作製した。

30

【0069】

実施例1～16で得られたリチウム系活物質負極板を用いた扁平型全固体型ポリマー一次電池をそれぞれ、電池1～16、比較例1及び2で得られたリチウム系活物質負極板を用いた扁平型全固体型ポリマー一次電池をそれぞれ、比較電池1及び比較電池2とする。

【0070】

(一次電池の評価)

40

室温で、定電流 $10\mu\text{A}$ 、放電終始電圧 2.0V の条件で放電試験を行い、全固体型ポリマー一次電池(電池1～16、比較電池1及び比較電池2)の電池容量を測定した。また、前記放電試験前後の電池のインピーダンスを周波数 $0.01\text{Hz} \sim 1\text{MHz}$ の範囲で測定したところ、界面抵抗に起因する円弧が確認されたので、その円弧の大きさを界面抵抗値として算出した。結果を表2に示す。

【0071】

【表 2】

	負極 活物質	アルコキシド	界面抵抗 (Ω)		電池容量 (mAh)
			放電前	放電後	
電池 1	Li	トリ- <i>i</i> - プロポキシボロン	200	600	0.82
電池 2	Li	トリ- <i>i</i> - プロポキシアルミニウム	190	580	0.88
電池 3	Li	トリ- <i>i</i> - プロポキシガリウム	220	660	0.80
電池 4	Li	トリ- <i>i</i> - プロポキシインジウム	250	670	0.80
電池 5	Li	ジ- <i>i</i> - プロポキシマグネシウム	210	630	0.82
電池 6	Li	テトラ- <i>i</i> - プロポキシジルコニウム	260	710	0.79
電池 7	Li	テトラ- <i>i</i> - プロポキシシラン	240	690	0.80
電池 8	Li	リン酸トリ- <i>i</i> - プロプロピル	280	810	0.75
電池 9	Li	テトラ- <i>i</i> - プロポキシテルル	290	800	0.70
比較電池 1	Li-Al 合金	なし	320	1200	0.43
比較電池 2	Li-In 合金	なし	360	1350	0.38
電池 10	Li-Al 合金	トリ- <i>i</i> - プロポキシボロン	330	590	0.83
電池 11	Li-Al 合金	トリ- <i>i</i> - プロポキシアルミニウム	290	560	0.85
電池 12	Li-Al 合金	トリ- <i>i</i> - プロポキシガリウム	240	630	0.87
電池 13	Li-Al 合金	トリ- <i>i</i> - プロポキシインジウム	280	600	0.82
電池 14	Li-Al 合金	ジ- <i>i</i> - プロポキシマグネシウム	230	610	0.82
電池 15	Li-Al 合金	テトラ- <i>i</i> - プロポキシジルコニウム	280	700	0.79
電池 16	Li-Al 合金	テトラ- <i>i</i> - プロポキシシラン	260	680	0.80

【0072】

電池 1 ~ 9 と比較電池 1 及び比較電池 2 との評価結果を比較することにより、次のことが分かる。すなわち、リチウム系活物質の表面に金属 - 酸素結合、または、半金属 - 酸素結合を有する化合物からなる層を形成することにより、放電末期における界面抵抗値が増大することを抑制し、電池容量に優れた全固体型リチウム一次電池が得られることが分かる。

【0073】

また、電池 1 ~ 7 と電池 8 ~ 9 の評価結果を比較することにより、M - O 結合としては、B - O 結合、Al - O 結合、Ga - O 結合、In - O 結合、Mg - O 結合、Zr - O 結合、Si - O 結合からなる群から選ばれる少なくとも 1 種とすることが好ましいことが分かる。その理由は B、Al、Ga、In、Mg、Zr、Si から選ばれる少なくとも 1 種の金属または半金属の元素の電気陰性度は、P、Te の元素の電気陰性度に比べてより小

さいために、相対的な正の荷電が大きくなるために、ポリマー電解質との静電的な相互作用が強く働くためと考えられる。また、電池 10 ~ 16 の評価結果より、負極活物質にリチウム合金を使用した場合にも M - O 結合を有する化合物からなる層を負極活物質表面に形成することが電池特性の向上に有効であることが分かる。

【0074】

(4) [全固体型ポリマー二次電池の作製及び評価]

(二次電池の作製)

正極活物質であるスピネル型マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、導電剤であるアセチレンブラック、及び結着剤である平均分子量 100,000 のポリエチレンオキシドと $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ とをアセトニトリルに溶解させた溶液を、混練してペースト状の正極合剤を得た。ここで、 LiMn_2O_4 : アセチレンブラック : ポリマー電解質 = 70 質量% : 20 質量% : 10 質量% となるように配合した。なお、ポリマー電解質は、固形分の重量で計算した。

10

【0075】

得られたペースト状の正極合剤を厚み 20 μm のアルミニウム箔上の片面に塗布し、120 で 24 時間乾燥した後、ロールプレスで圧延することにより正極層 4b を形成し、フィルム状電極を得た。そして、得られたフィルム状電極を直径 10 mm の円板に切り抜いて正極板 12b を得た。形成された LiMn_2O_4 を含有する正極層 4b の厚みは 10 μm であった。

【0076】

20

そして、正極板 12a の代わりに、上記 LiMn_2O_4 を含有する正極層 4b を有する正極板 12b を用いた以外は、上記一次電池の作製と同様にして、扁平型の全固体型ポリマー二次電池を作製した。

【0077】

実施例 1 ~ 16 で得られたリチウム系活物質負極板を用いた扁平型の全固体型ポリマー二次電池をそれぞれ、電池 17 ~ 33、比較例 1 及び 2 で得られたリチウム系活物質負極板を用いた扁平型の全固体型ポリマー二次電池をそれぞれ、比較電池 3 及び比較電池 4 とする。

【0078】

(二次電池の評価)

30

室温で、定電流 10 μA 、充電の終始電圧 3.5 V、放電の終始電圧 2.0 V の条件で全固体型ポリマー二次電池 (電池 17 ~ 33、比較電池 3 及び比較電池 4) の 30 サイクルの充放電試験を行った。また、前記充放電試験前後の電池のインピーダンスを周波数 0.01 Hz ~ 1 MHz の範囲で測定したところ、界面抵抗に起因する円弧が確認されたので、その円弧の大きさを界面抵抗値として算出した。また、2 サイクル後の電池の界面抵抗と 30 サイクル後の界面抵抗を測定した。容量維持率は、保存後の 30 サイクル目の放電容量を 2 サイクル目の放電容量で割った値とした。結果を表 3 に示す。

【0079】

【表 3】

	負極 活物質	アルコキシド	界面抵抗 (Ω)		容量維持率 (%)
			2サイクル後	30サイクル後	
電池17	Li	トリ- <i>i</i> - プロボキシボロン	710	850	84
電池18	Li	トリ- <i>i</i> - プロボキシアルミニウム	700	820	85
電池19	Li	トリ- <i>i</i> - プロボキシガリウム	720	840	80
電池20	Li	トリ- <i>i</i> - プロボキシインジウム	750	880	81
電池21	Li	ジ- <i>i</i> - プロボキシマグネシウム	710	860	83
電池22	Li	テトラ- <i>i</i> - プロボキシジルコニウム	790	890	79
電池23	Li	テトラ- <i>i</i> - プロボキシシラン	800	900	77
電池24	Li	リン酸トリ- <i>i</i> - プロプロピル	920	1030	67
電池25	Li	テトラ- <i>i</i> - プロボキシテルル	910	1000	69
比較電池3	Li-Al 合金	なし	1320	2590	49
比較電池4	Li-In 合金	なし	1390	2820	53
電池27	Li-Al 合金	トリ- <i>i</i> - プロボキシボロン	660	800	85
電池28	Li-Al 合金	トリ- <i>i</i> - プロボキシアルミニウム	640	780	87
電池29	Li-Al 合金	トリ- <i>i</i> - プロボキシガリウム	690	810	83
電池30	Li-Al 合金	トリ- <i>i</i> - プロボキシインジウム	690	800	83
電池31	Li-Al 合金	ジ- <i>i</i> - プロボキシマグネシウム	700	820	81
電池32	Li-Al 合金	テトラ- <i>i</i> - プロボキシジルコニウム	750	870	80
電池33	Li-Al 合金	テトラ- <i>i</i> - プロボキシシラン	810	890	79

【0080】

電池17～25と比較電池3及び比較電池4との評価結果を比較することにより、次のことが分かる。すなわち、リチウム系活物質の表面に金属-酸素結合、または、半金属-酸素結合を有する化合物からなる層を形成することにより、充放電サイクルの繰り返しによる界面抵抗の増加を抑制し、サイクル特性に優れた全固体型リチウム二次電池が得られることが分かる。

【0081】

また、電池17～23と電池24～25の評価結果を比較することにより、M-O結合としては、B-O結合、Al-O結合、Ga-O結合、In-O結合、Mg-O結合、Zr-O結合、及びSi-O結合からなる群から選ばれる少なくとも1つとすることが好ましいことが分かる。その理由はB、Al、Ga、In、Mg、Zr、及びSiから選ばれる少なくとも1つの金属または半金属の元素の電気陰性度は、P、Teの元素の電気陰性度に比べてより小さいために、相対的な正の荷電が大きくなるために、ポリマー電解質との静電的な相互作用が強く働くためと考えられる。また、電池27～33の評価結果より

、負極活物質にリチウム合金を使用した場合にもM - O結合を有する化合物からなる層を負極活物質表面に形成することが電池特性の向上に有効であることが分かる。

【0082】

(5) [電池特性の、M - O結合を有する化合物からなる層の厚み依存性の評価]

負極活物質としてリチウム箔、金属アルコキシドとして、トリ - i - プロポキシアルミニウムを用いた実施例2において、リチウム箔上への金属アルコキシドのスパークコート回数を減らすことにより、表4に記載のような、厚みの異なる、M - O結合を有する化合物からなる層を形成させた。

【0083】

そして、上記と同様の方法により、全固体型ポリマー一次電池を作製し、評価した。結果を表4に示す。また比較として、負極表面にM - Oアルコキシドを塗布せず、リチウム表面にM - O結合を有する化合物からなる層を形成しなかったリチウム負極板を用いた比較電池3の結果も併せて、表4に示した。

【0084】

【表4】

	厚み (nm)	界面抵抗 (Ω)		電池容量 (mAh)
		放電前	放電後	
電池34	5000	350	820	0.69
電池35	1000	220	640	0.79
電池36	500	210	590	0.87
電池2	100	190	580	0.88
電池37	30	180	560	0.89
電池38	5	170	550	0.89
比較電池3	0	330	1450	0.37

【0085】

リチウム表面にM - O結合を有する化合物からなる層の厚みは5 ~ 1000nmとすると、放電末期の界面抵抗増大を抑制し、電池容量に優れた電池とすることができたことがわかった。

【0086】

また、負極活物質にリチウムの代わりに、リチウム合金を使用した場合にも、同様に、層の厚みが5 ~ 1000nmの場合に、電池特性に優れた電池が得られた。さらに、正極に LiMn_2O_4 を含有する正極層を有する正極板を用いた全固体型ポリマー二次電池でも、層の厚みが5 ~ 1000nmの場合に、電池特性に優れた電池が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明により、充放電反応により負極活物質とポリマー電解質の密着性が低下するのを抑制し、結果として電池容量に優れ、またサイクル特性にも優れた全固体型ポリマー電池を提供できる。そして、漏液の恐れがなく安全であり、またポリマー電解質の形状自由という特徴を活かした、薄型でフレキシブルな全固体型ポリマー電池を提供可能になり、携帯情報端末、携帯電子機器、医療用機器など薄型で信頼性が要求されるデバイスの電源として全固体型ポリマー電池を利用できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【0088】

【図1】本発明の全固体型ポリマー電池用負極活物質を用いた全固体型ポリマー電池の断

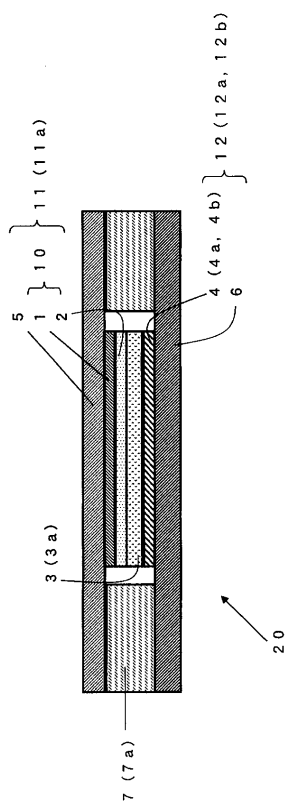
【符号の説明】

【 0 0 8 9 】

- 1 リチウムまたはリチウム合金層
- 2 M - O 結合を有する化合物からなる層
- 3 ポリマー電解質層
- 4 正極層
- 4 a MnO_2 を含有する正極層
- 4 b $LiMn_2O_4$ を含有する正極層
- 5 負極集電体
- 6 正極集電体
- 7 シール体
- 10 全固体型ポリマー電池用負極活物質
- 11 負極板
- 12 , 12 a , 12 b 正極板
- 20 全固体型ポリマー電池

10

【 図 1 】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052</i>	<i>(2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/00</i>	<i>1 0 2</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>6/18</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>6/18</i>	<i>E</i>

(56)参考文献 特開平 0 4 - 3 1 5 7 7 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 0 - 3 1 1 7 0 8 (J P , A)
 特開平 0 6 - 2 8 3 1 5 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 0 6 3 7 3 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

<i>H 0 1 M</i>	<i>4 / 0 0 - 4 / 6 2</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>6 / 0 0 - 6 / 2 2</i>
<i>H 0 1 M</i>	<i>1 0 / 0 0 - 1 0 / 0 5 8 7</i>