



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁵ H01M 10/40	A1	(11) 国際公開番号 WO 90/10315 (43) 国際公開日 1990年9月7日 (07. 09. 1990)		
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> (21) 国際出願番号 PCT/JP90/00208 (22) 国際出願日 1990年2月21日 (21. 02. 90) (30) 優先権データ 特願平1/44327 1989年2月22日 (22. 02. 89) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒540 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中長偉文 (NAKACHO, Yoshifumi) [JP/JP] 犬伏昭嘉 (INUBUSHI, Akiyoshi) [JP/JP] 多田祐二 (TADA, Yuji) [JP/JP] 〒771 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima, (JP) (74) 代理人 弁理士 田村 巖 (TAMURA, Iwao) 〒530 大阪府大阪市北区曽根崎1丁目2番8号 マルビル 田村特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 DE, US. </td> <td style="vertical-align: top; padding-left: 20px;"> 添付公開書類 国際調査報告書 </td> </tr> </table>			(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00208 (22) 国際出願日 1990年2月21日 (21. 02. 90) (30) 優先権データ 特願平1/44327 1989年2月22日 (22. 02. 89) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒540 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中長偉文 (NAKACHO, Yoshifumi) [JP/JP] 犬伏昭嘉 (INUBUSHI, Akiyoshi) [JP/JP] 多田祐二 (TADA, Yuji) [JP/JP] 〒771 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima, (JP) (74) 代理人 弁理士 田村 巖 (TAMURA, Iwao) 〒530 大阪府大阪市北区曽根崎1丁目2番8号 マルビル 田村特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 DE, US.	添付公開書類 国際調査報告書
(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00208 (22) 国際出願日 1990年2月21日 (21. 02. 90) (30) 優先権データ 特願平1/44327 1989年2月22日 (22. 02. 89) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 大塚化学株式会社 (OTSUKA KAGAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP] 〒540 大阪府大阪市中央区大手通3丁目2番27号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中長偉文 (NAKACHO, Yoshifumi) [JP/JP] 犬伏昭嘉 (INUBUSHI, Akiyoshi) [JP/JP] 多田祐二 (TADA, Yuji) [JP/JP] 〒771 徳島県徳島市川内町加賀須野463番地 大塚化学株式会社 徳島研究所内 Tokushima, (JP) (74) 代理人 弁理士 田村 巖 (TAMURA, Iwao) 〒530 大阪府大阪市北区曽根崎1丁目2番8号 マルビル 田村特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 DE, US.	添付公開書類 国際調査報告書			
(54) Title: ALL-SOLID-STATE BATTERY (54) 発明の名称 全固体型電池 (57) Abstract This invention provides an all-solid-state battery comprising a compound represented by the following general formula as a solid electrolyte (3): $[A]_u \cdot \{ [N = P(Z)_2] \cdot (MX)_v \}_w$, wherein a) A represents a single ionic polymer or its mixture wherein one or more member selected from among oligoethyleneoxy polyphosphazene compounds having sulfone groups and oligoalkyleneoxy polyphosphazene compounds having fluoroalkyl sulfone groups are arranged in an arbitrary manner, b) u and v are each a real number having a value in the following range: $0 < u \leq 5$ and $0.001 \leq v \leq 5$, c) w is an integer having a value in the following range: $3 \leq w \leq 200,000$, d) Z is a group represented by the formula: $Y-(OCH_2CH_2)_y-O-$, wherein Y is methyl, ethyl or propyl, each alone or as a combination thereof, and y is a real number having a value in the following range: $1 \leq y \leq 30$, e) M is a member selected from among main group and subgroup elements of groups I and II, group III to VIII transition metals, and lanthanides, and f) X represents an anion selected from the group consisting of CF_3SO_3, ClO_4, BF_4, AsF_6, PF_6, and mixtures thereof.				

(57) 要約

本発明は、一般式 $[A]_u \cdot (\{[N=P(Z)]_z \cdot (MX)_v\}_w)$ で示される化合物を固体電解質(3)とする全固体型電池を提供するものである。

ただし、

a) Aは、スルホン基を有するオリゴエチレンオキシポリホスファゼン化合物及びフルオロアルキルスルホン基を有するオリゴアルキレンオキシポリホスファゼン化合物の1種もしくは2種以上が任意に配列したシングルアイオニックポリマー又はその混合物

b) u、vは、それぞれ $0 < u \leq 5$ 、 $0.001 \leq v \leq 5$ の範囲の実数値

c) wは $3 \leq w \leq 200000$ 範囲の整数値

d) Zは $Y-(OCH_2CH_2)_y-O-$ (Yは、メチル、エチル、プロピル基の単一もしくは複合したものであり、yは $1 \leq y \leq 30$ の範囲の実数値) で示される基

e) MはI及びII族の主族又は副族、III～VIII族の遷移金属、又はランタニド元素

f) Xは CF_3SO_3 、 ClO_4 、 BF_4 、 AsF_6 、 PF_6 及びそれらの混合物からなる群から選ばれるアニオン、である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア	ES スペイン	MG マダガスカル
AU オーストラリア	FI フィンランド	ML マリ
BB バルバドス	FR フランス	MR モーリタニア
BE ベルギー	GA ガボン	MW マラウイ
BF ブルキナ・ファソ	GB イギリス	NL オランダ
BG ブルガリア	HU ハンガリー	NO ノルウェー
BJ ベナン	IT イタリア	RO ルーマニア
BR ブラジル	JP 日本	SD スーダン
CA カナダ	KP 朝鮮民主主義人民共和国	SE スウェーデン
CF 中央アフリカ共和国	KR 大韓民国	SN セネガル
CG コンゴ	LI リヒテンシュタイン	SU ソビエト連邦
CH スイス	LK スリランカ	TD チャード
CM カメルーン	LU ルクセンブルグ	TG トーゴ
DE 西ドイツ	MC モナコ	US 米国
DK デンマーク		

- 1 -

明 細 書

全 固 体 型 電 池

(技 術 分 野)

本発明は全固体型電池に関するものである。

(背 景 技 術)

従来からイオン伝導性の高い非水溶媒を電解質物質として、リチウムを負極活物質とし、リチウムイオンを多く受容し得る空孔を持つ電子伝導性の高い物質を正極活物質として構成された高エネルギー密度のリチウム電池に関して多くの提案がなされている。特に近年、小型、軽量、薄型等の電池形態に対する要求も高まり、更に高温環境条件下や超高真空環境条件下での適応性の要求もでてきた。これらの要求に対応すべく、一番の問題とされていた液体の電解質の改善が行われ、沸点や蒸気圧を持たない固体電解質の開発が進められている。現在では負極材料と正極材料に対して接着界面が完全に密着し、接着界面のフレキシビリティを持たすことが可能な、高分子系材料が活発に研究されている。例えば、その高分子系固体電解質として、ポリエチレンオキシド(P E O)系やポリプロピレンオキシド(P P O)系については特公昭63-3422号の「充電可能な電気化学的発電装置」に提案され、ポリフェニレンオキシド系、ポリスルホン系及びポリ塩化ビニリデン系については特公昭50-30807号の「固体電解質フィルム」に提案され、更にN-アルコキシメチルナイロ

- 2 -

ン系については特公昭51-45797号の「半固体電解質」に、そしてピリジン・ピロール系については特開昭52-49490号の「リチウムイオン導電性固体電解質の製法」にそれぞれ提案されている。そして更にポリホスファゼン系については、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ(J. Am. Chem. Soc.)の Vol.106の 6854~6855 (1984)に提案されている。

しかしこれら提案されている高分子固体電解質は、先ず第1にイオン伝導性が実用できうるリチウム電池の電解質用としては低すぎる点が問題である。上述提案の高分子固体電解質で最も高いイオン伝導性を持つものでも $10^5 \sim 10^6 \text{ S/cm}$ である。特に室温条件下では、 $10^6 \sim 10^7 \text{ S/cm}$ の低い値を示している。更に第2の問題点として移動するカチオン(Li^+)の輸率が非常に低いことである。上述の提案された高分子固体電解質では、高分子固体電解質内に溶解した無機リチウム塩の解離カチオン及びアニオンの両者が同時に正極及び負極側へ移動する、即ちバイアイオニック型の固体電解質であるため、 Li^+ の輸率が小さくなってしまう。このためリチウム電池として、これら提案の高分子固体電解質を利用して構成した場合、電流密度の小さい低電流しか得られない充放電特性の不良な電池しか得られない。

本発明の目的は上述の問題点を改良して、小型、軽量で充放電容量が大きく、優れた電池特性を有する全固体型電池を提供することにある。

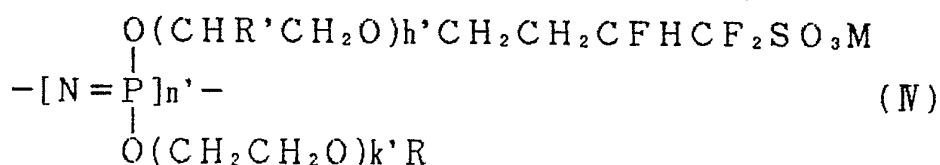
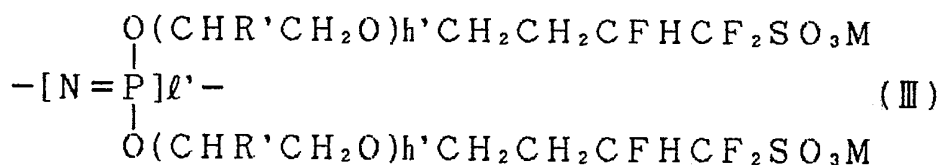
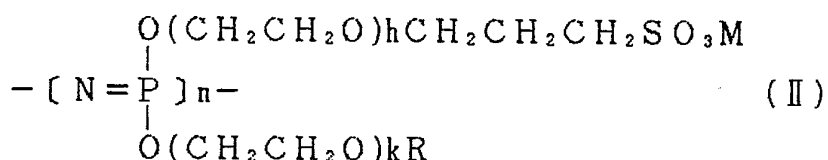
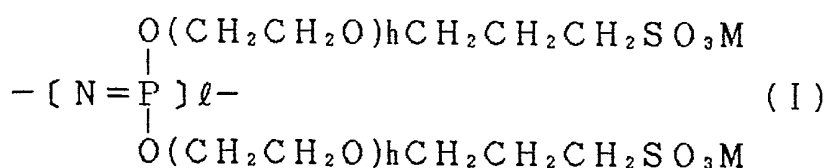
(発明の開示)

- 3 -

本発明は式

$[A]_u \cdot (\{[N = P(Z)_2] \cdot (MX)_v\}_w)$ で示される化合物を固体電解質とし、正極活物質並びに負極活物質と構成して成る全固体型電池に係る。

a) A は、(I), (II), (III), (IV)のセグメントで示されるスルホン基を有するオリゴエチレンオキシポリホスファゼン化合物及びフルオロアルキルスルホン基を有するオリゴアルキレンオキシポリホスファゼン化合物の1種もしくは2種以上が任意に配列したシングルアイオニツクポリマーもしくはその混合物、



(R はメチル、エチル、プロピル基の単一もしくは複合したものを示し、R' は水素又はメチル基を示す。h

- 4 -

及び k 又は、 h' 及び k' はそれぞれエチレンオキシ単位又はアルキレンオキシ単位の平均の繰返し数を意味し、それぞれ $0 \leq h \leq 20$ 、 $0 \leq k \leq 20$ 、 $0 \leq h' \leq 20$ 、 $0 \leq k' \leq 20$ の範囲の実数値をとり、又 ℓ 、 n 、 ℓ' 、 n' は $3 \leq \ell + n + \ell' + n' \leq 200000$ の範囲の 0 以上の整数値である。)

b) u は $[A]$ とオリゴエチレンオキシポリホスファゼン化合物 $\{[N = P(Z)_2] \cdot (MX)_v\}_w$ の比を示し、 $0 < u \leq 5$ の範囲の実数値である。

c) Z は $Y - (OCH_2CH_2)_y - O -$ (Y はメチル、エチル、プロピル基の単一もしくは複合したもの、 y は $1 \leq y \leq 30$ の範囲の実数値) で示される基である。

d) M は I 及び II 族の主族又は副族、III ~ VIII 族の遷移金属、又はランタニド元素である。

e) X は $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 及びそれらの混合物からなる群から選ばれるアニオンである。

f) v はオリゴエチレンオキシポリホスファゼン $[N = P(Z)_2]$ と (MX) の比を示し、 $0.001 \leq v \leq 5$ の範囲の実数値である。

g) w は $3 \leq w \leq 200000$ の範囲の整数値である。

本発明ではオリゴエチレンオキシポリホスファゼン化合物 $\{[N = P(Z)_2] \cdot (MX)_v\}_w$ にリチウムイオンシングるアイオニックポリマーとしてのスルホン基を有するオリゴエチレンオキシポリホスファゼン化合物及びフルオロアルキルスルホン基を有するオリゴアルキレンオキシポリホスファゼン化合物の 1 種もしくは

は 2 種以上を複合化せしめることにより、 M^+ イオンの輸率が大幅に向上し、更にイオン伝導性においても大きく向上し、この高分子固体電解質を用いた電池は提案された従来のリチウム電池より、充放電効率や充放電サイクル特性が大幅に改善でき、更に電流密度の大幅な改善ができることを確認した。

上記式中、 h 及び k 、又は h' 及び k' はそれぞれ $0 \leq h \leq 20$ 、 $0 \leq k \leq 20$ 及び $0 \leq h' \leq 20$ 、 $0 \leq k' \leq 20$ である。 h 、 k 及び h' 、 k' がそれぞれ 20 より大きい場合は側鎖分子のモビリティが減少し、イオン伝導度が大きく減少する。イオン伝導度から見ると、これら h 、 k 、 h' 及び k' の値は約 6 ~ 8 が好ましい。又 l 、 n 及び l' 、 n' については特に規定はしないが、好ましくは $3 \leq l + n + l' + n' \leq 200000$ が成立する 0 以上の整数値である。

又、 M としては例えば、元素周期律表における I 及び II 族の主族及び副族、III ~ VIII 族の遷移金属、及びランタニド元素等から選ばれるカチオンも使用が可能である。例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ストロンチウム、マグネシウム、銅、亜鉛、銀等のカチオンが例示できる。 u の値は $0 < u \leq 5$ の範囲を満足する実数値である。又、 y の値は 1 以上の実数値であれば本発明を満足するが、好ましくは 30 以下が良い。 X は M カチオンと塩を形成するアニオンを示しており、特に限定はないが、好ましくは $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- が選ばれ、1 種もしくは 2 種以上の使用が可能である。 v は $0.001 \leq v \leq 5$ の範囲

が好ましい。 v が 0.001 より小さい場合は電池用固体電解質として必要なイオン伝導性が得られず、5 より大きい場合は MX の固体電解質中への溶解が困難となり不均一な固体電解質が生成し、電池性能が極端に低下する。 w は特に限定されるものではないが、本発明では $3 \leq w \leq 200000$ の範囲で使用が可能である。

この高分子固体電解質を用いて Li^+ イオン伝導度並びに Li^+ イオンの輸率を測定した結果を第 1 表に示す。実用的な室温条件下でのイオン伝導度並びに Li^+ イオンの輸率は非常に高い値を示す。比較値として J. Am. Chem. Soc. Vol. 106 6854~6855 (1984) に記載されているポリホスファゼンベースのみのイオン伝導度は $10^{-12} \sim 10^{-7} S/cm$ である。

この高分子固体電解質を用いて固体電解質層を形成するには、この高分子固体電解質を溶解し得る非水性溶媒、例えばテトラヒドロフラン (THF)、ジオキサン、ジメトキシエタン等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトニトリル、プロピレンカーボネート等に溶解させ、その溶液を塗布、乾燥することにより均質な固体電解質膜が得られる。又、溶媒を使用せず直接、成形機もしくは注形法により膜もしくはシートを得ることもできる。

本発明で使用し得る正極活物質としては、一般にリチウム電池に使用されている正極活物質を使用すれば良いが、好ましくは層状構造を有する化合物として TiS_2 、黒鉛、 $(V_2O_5)_{1-x} \cdot (B)_x \cdot nH_2O$ (ただし、

- 7 -

B は金属又は半金属の酸化物、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq m \leq 2$ ）、又は非晶質構造を有する化合物としてアモルファス $(V_2O_5)_{1-x} \cdot (B)_x$ （ただし B は金属又は半金属の酸化物、 $0 \leq x \leq 0.6$ ）、 MoS_2 、 MoS_3 、 V_2S_5 、 LiV_3O_8 、更に 3 次元結晶格子中に空孔を有する化合物として MnO_2 、 $LiMn_2O_4$ 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 等が例示できる。

層状構造を有する化合物である $(V_2O_5)_{1-x} \cdot (B)_x \cdot mH_2O$ は、アモルファス $(V_2O_5)_{1-x} \cdot (B)_x$ 材料を水に溶解させ、そのゾル液を得るか、 $(V_2O_5)_{1-x} \cdot (B)_x$ の熔融液を直接水中に注ぎ、そのゾル液を得るか、更にはバナジウムアルコラートと B 元素のアルコラートを任意に組み合わせ、加水分解して得られるゾル液を塗布、乾燥して得られるゲル膜である。この正極活物質を用いると、薄膜状の正極材料が得られるため、フィルム型のリチウム電池を構成することができる。又、他の正極活物質については、それらの 1 種もしくは 2 種以上の粉体を、そのまま成形するか、ポリテトラフルオロエチレン等の結合剤やアセチレンブラック等の電子伝導付与剤を添加混合し成形して、任意の形状に加工して使用することができる。又、蒸着やスパッター法による薄膜の正極材料も使用することができる。

本発明において負極活物質としては Li 金属、Li 合金、例えば Li-Al 合金等が使用でき、その形状についてはペレット、箔もしくはフィルム状、更には蒸着法やスパッターリング法により得られる堆積膜等が

挙げられる。

(図面の簡単な説明)

次に本発明の電池構成の代表例を示す。第1図は本発明による電池の一具体例であるフィルム状固体電池の断面概略図である。第1図に示す構成にて各々の電池構成部材を積層する。特にフィルム状の全固体型リチウム電池の作製法について説明する。1は集電々極材(負極)、2はリチウム金属、3は高分子固体電解質、4は正極活物質、5は集電々極材(正極)、6は封止剤である。

先ず、集電極材となるステンレスやニッケルのシート材(厚さ 30μ)の表面に、正極活物質として(V_2O_5)・ nH_2O のゾル液(V_2O_5 として2wt%の水溶液)を、刷毛にて塗布し $80^\circ C$ で30分、 $200^\circ C$ で10分乾燥させ、密封状態にて、乾燥 Ar ガス雰囲気グローボックス中へ導入する。この V_2O_5 ・ nH_2O ゲル膜表面上に、本発明の高分子固体電解質液(THF 中に2wt%溶解したもの)を塗布し、 THF 溶媒を乾燥させる。この時、高分子電解質液を含浸した不織布(ポリプロピレン製、ポリエチレン製、セルロース製、もしくは無機繊維製、例えばアルミナ繊維、チタニア繊維、 SiO_2 繊維、カーボン繊維等の1種もしくは2種以上の混抄紙)を V_2O_5 ・ NH_2O ゲル膜上に積層しても良い。

一方もう一つの負極活物質として Li 金属箔(厚さ 30μ)を負極用集電材としてのステンレスやニッケルシート材(厚さ 30μ)上に圧着する。そしてこれら正極材料上に積層した高分子固体電解質側と負極材料リチウ

ム側を重ね合わせ、その外部との密封性を得るために封止剤で密封する。ここでこれらの電池製作の上で加工する工程は、乾燥空気や乾燥 Ar ガスの雰囲気下で行うことは言うまでもない。本発明によれば充放電容量の少ない、小型、軽量の高エネルギー密度の全固体型電池が得られる。

(発明を実施するための最良の形態)

以下に本発明を実施例により詳細に説明する。尚、本発明は以下の実施例にのみ限定されるものではない。又、電池の製作加工は全て乾燥 Ar ガス雰囲気中で行った。

実施例 1

第 1 図に示す構成にてフィルム状リチウム固体電池を作製した。電池構成のための各材料並びに条件は第 2 表に示す通りであり、それらの電池特性を第 3 表に示す。ただし使用した高分子固体電解質は第 1 表に示したものである。又、集電材は SUS-304 を使用した。又、正極活物質の粒径は $5 \sim 0.1 \mu\phi$ である。表において Z は $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-\text{O}-$ を示す。

各電池につき、4 V と 2 V の間で $100 \mu\text{A}$ の定電流充放電を行い、この時の各サイクルにおける電池の容量維持率(初回の放電容量を 100% とする)を測定した。

第 1 表

No.	[A] _u • ({ [N = P (Z) ₂] • (L i X) _v } _w)												
	[A] _u												
	A	h	k	h'	k'	ℓ	n	ℓ'	n'	R	R'	u	
E-1	(I)	約 7	—	—	—	100 ~ 20000	—	—	—	CH ₃	—	0.10	
E-2	(II)	約 7	約 7	—	—	—	100 ~ 20000	—	—	CH ₃	—	0.10	
E-3	(III)	—	—	約 7	—	—	—	100 ~ 20000	—	CH ₃	H	0.10	
E-4	(IV)	—	—	約 7	約 7	—	—	—	100 ~ 20000	CH ₃	H	0.10	
E-5	(I) (II)	約 7	約 7	—	—	100 ~ 20000	100 ~ 20000	—	—	C ₂ H ₅	—	0.10	
E-6	(III) (IV)	—	—	約 7	約 7	—	—	100 ~ 20000	100 ~ 20000	C ₂ H ₅	CH ₃	0.10	
E-7	(I) (II) (III) (IV)	約 7	約 7	約 7	約 7	100 ~ 20000	100 ~ 20000	100 ~ 20000	100 ~ 20000	CH ₃	H	0.10	
E-8	(I) (II)	約 2	約 18	—	—	3 ~ 10000	3 ~ 10000	—	—	CH ₃	—	5.0	

第 1 表 (続き)

No.	[A] _u · ({ [N = P(Z) ₂] · (LiX) _v } _w)											
	[A] _u											
	A	h	k	h'	k'	ℓ	n	ℓ'	n'	R	R'	u
E-9(I)(II)	約18	約7	約2	—	—	1000 ~ 10000	1000 ~ 10000	—	—	C ₂ H ₅	—	1.0
E-10(I)(II)	約7	約7	約7	—	—	500 ~ 50000	100 ~ 20000	—	—	C ₃ H ₇	—	0.1
E-11(III)(IV)	—	—	—	約2	約18	—	—	3 ~ 10000	3 ~ 10000	CH ₃	CH ₃	5.0
E-12(III)(IV)	—	—	—	約18	約2	—	—	1000 ~ 10000	1000 ~ 10000	C ₂ H ₅	CH ₃	1.0
E-13(III)(IV)	—	—	—	約7	約7	—	—	500 ~ 70000	50 ~ 10000	C ₃ H ₇	H	0.1
E-14(I)(II) (III)(IV)	約2	約2	約2	約2	約2	3 ~ 10000	1000 ~ 10000	500 ~ 30000	50 ~ 10000	CH ₃	CH ₃	0.1
E-15(I)(II) (III)(IV)	約18	約18	約20	約20	約18	1000 ~ 10000	3 ~ 10000	3 ~ 10000	1000 ~ 10000	C ₃ H ₇	H	0.1
比較例	—	—	—	—	—	—	—	—	—	CH ₃	—	0

第 1 表 (続き)

No.	[A] _u ・({[N=P(Z) ₂] _z ・(LiX) _v }) _w				イオン伝導度 S/cm(30℃)	イオン輸率 (Li ⁺)30℃
	(Z)	(LiX) _v		w		
	y	X	v			
E-1	約7	ClO ₄ ⁻	0.05	10~10000	7.0×10 ⁻⁴	0.8
E-2	約7	ClO ₄ ⁻	0.05	10~10000	1.0×10 ⁻³	0.8
E-3	約7	ClO ₄ ⁻	0.05	10~10000	8.0×10 ⁻⁴	0.8
E-4	約7	ClO ₄ ⁻	0.05	10~10000	2.0×10 ⁻³	0.8
E-5	約2	BF ₄ ⁻	0.05	10~10000	1.0×10 ⁻³	0.8
E-6	約7	AsF ₆ ⁻	0.05	10~10000	3.0×10 ⁻³	0.8
E-7	約7	PF ₆ ⁻	0.05	10~10000	3.0×10 ⁻³	0.8
E-8	約1	PF ₆ ⁻	5.0	100~50000	7.0×10 ⁻³	0.9
E-9	約15	BF ₄ ⁻	0.10	1000~100000	3.0×10 ⁻³	0.9
E-10	約30	ClO ₄ ⁻	0.001	3000~200000	3.0×10 ⁻⁴	0.8
E-11	約1	PF ₆ ⁻	5.0	100~50000	1.0×10 ⁻²	0.9
E-12	約15	BF ₄ ⁻	0.10	1000~100000	4.0×10 ⁻³	0.9
E-13	約30	ClO ₄ ⁻	0.001	3000~200000	3.0×10 ⁻⁴	0.8
E-14	約2	CF ₃ SO ₃ ⁻	0.05	100~20000	4.0×10 ⁻³	0.8
E-15	約10	ClO ₄ ⁻	0.05	100~20000	2.0×10 ⁻³	0.8
比較例	約2	ClO ₄ ⁻	0.10	10~20000	5.0×10 ⁻⁷	0.2

- 13 -

第 2 表

No.	正 極 材 料			
	正極活物質	添加剤組成	成形方法	形 状
P-1	TiS_2	—	真空蒸着法 (2×10^{-5} Torr 1 時間蒸着)	SUS 304 上へ 10 μ 膜厚形成
P-2	黒 鉛	ポリテトラフル オロエチレ ン 10wt%	プレスによ るシート成 形	厚さ 0.5mm の シート
P-3	$(\text{V}_2\text{O}_5) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	塗布・乾燥	SUS 上へ 10 μ 膜厚成形
P-4	$(\text{V}_2\text{O}_5)_{75} \cdot$ $\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	"	"
P-5	$(\text{V}_2\text{O}_5)_{95} \cdot$ $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	—	"	"
P-6	アモルファス $(\text{V}_2\text{O}_5)_{0.95} \cdot$ $(\text{P}_2\text{O}_5)_{0.05}$	ポリテトラフル オロエチレ ン 5wt% アセチレンブ ラック 10wt%	プレスによ るシート成 形	厚さ 0.5mm の シート
P-7	アモルファス $(\text{V}_2\text{O}_5)_{0.90} \cdot$ $(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{0.10}$	"	"	"
P-8	MoS_2	"	"	"
P-9	LiV_3O_8	"	"	"
P-10	MnO_2	"	"	"
P-11	LiMn_2O_4	"	"	"
P-12	V_2O_5	"	"	"
P-13	V_6O_{13}	"	"	"
P-14	$(\text{V}_2\text{O}_5) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ LiMn_2O_4	ゾル中へ LiMn_2O_4 を 70wt% 分散	"	"

第 3 表

電池 No.	電池部材			封止剤	電池形式	電池物性 容量維持率 (100回目)
	正極材	電解質	負極材			
1	P-1	E-1	Liメタル (厚さ30 μ)	エポキシ 樹脂	カード状 50 $\times$ 30 $\times$ 0.5(mm)	88(%)
2	P-2	E-2	"	"	単3形圧巻	90(%)
3	P-3	E-3	"	"	カード状 50 $\times$ 30 $\times$ 0.5(mm)	89(%)
4	P-4	E-4	"	"	"	88(%)
5	P-5	E-5	"	"	"	89(%)
6	P-6	E-6	"	"	単3形圧巻	89(%)
7	P-7	E-7	"	"	ボタン型 ϕ 20 $\times$ 2.0t(mm)	91(%)
8	P-8	E-8	"	"	"	90(%)
9	P-9	E-9	"	"	"	91(%)
10	P-10	E-10	"	"	"	87(%)
11	P-11	E-11	"	"	"	89(%)
12	P-12	E-12	"	"	"	90(%)
13	P-13	E-13	"	"	"	91(%)
14	P-14	E-14	"	"	"	91(%)
15	P-3	E-15	"	"	"	89(%)
16	P-3	比較例	"	"	"	(※1)
17	P-3	E-5	"	ポリプロ ピレン	カード状 50 $\times$ 30 $\times$ 0.5(mm)	91(%)
18	P-3	E-6	"	"	"	90(%)
19	P-3	E-7	"	"	"	91(%)
20	P-6	E-5	"	"	"	89(%)
21	P-10	E-6	"	"	"	90(%)
22	P-11	E-6	Li ₃₀ Al ₇₀ (厚さ30 μ)	"	"	89(%)

(※1) 1回の放電のみ、充電はできない。回復不可。

(産業上の利用可能性)

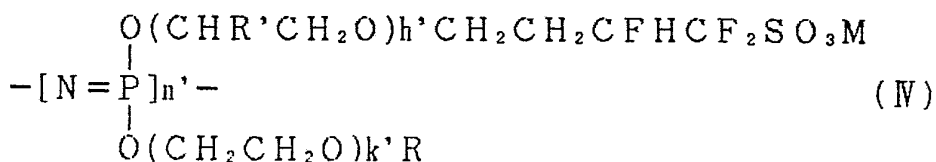
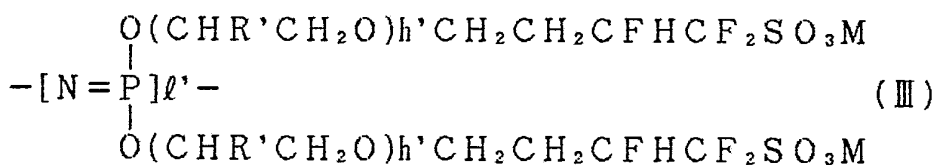
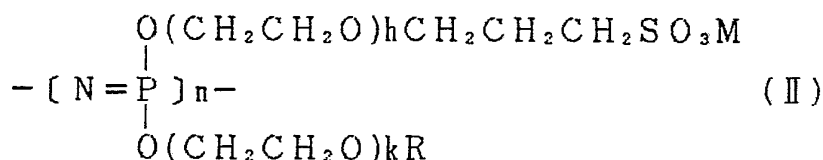
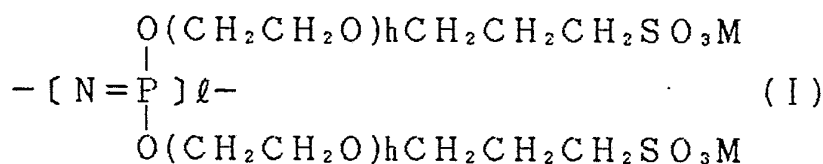
本発明の電池はコイン型、シート型、フィルム型、圧巻型、デバイス一体型等の任意の形状の電池が製作でき、又、印刷法によるプリント型電池をも得ることができ、設計自由度の高い充放電可能な電池を得ることができる。更に本発明の電池は全固体型であるため高温環境条件下や超高真空環境条件下での使用が可能であるため、種々の分野に利用できるという利点を有する。

- 16 -

(請求の範囲)

1. 式 $[A]_u \cdot (\{[N = P(Z)_2] \cdot (MX)_v\}_w)$ で示される化合物を固体電解質とし、正極活物質並びに負極活物質と構成して成る全固体型電池。

a) A は、(I), (II), (III), (IV) のセグメントで示されるスルホン基を有するオリゴエチレンオキシポリホスファゼン化合物及びフルオロアルキルスルホン基を有するオリゴアルキレンオキシポリホスファゼン化合物の1種もしくは2種以上が任意に配列したシングルアイオニツクポリマーもしくはその混合物、



(R はメチル、エチル、プロピル基の単一もしくは複合したものを示し、R' は水素又はメチル基を示す。h

及び k 又は、 h' 及び k' はそれぞれエチレンオキシ単位又はアルキレンオキシ単位の平均の繰返し数を意味し、それぞれ $0 \leq h \leq 20$ 、 $0 \leq k \leq 20$ 、 $0 \leq h' \leq 20$ 、 $0 \leq k' \leq 20$ の範囲の実数値をとり、又 ℓ 、 n 、 ℓ' 、 n' は $3 \leq \ell + n + \ell' + n' \leq 200000$ の範囲の 0 以上の整数値である。)

b) u は $[A]$ とオリゴエチレンオキシポリホスファゼン化合物 $\{[N = P(Z)_2] \cdot (MX)_v\}_w$ の比を示し、 $0 < u \leq 5$ の範囲の実数値である。

c) Z は $Y - (OCH_2CH_2)_y - O -$ (Y はメチル、エチル、プロピル基の単一もしくは複合したもの、 y は $1 \leq y \leq 30$ の範囲の実数値) で示される基である。

d) M は I 及び II 族の主族又は副族、III ~ VI 族の遷移金属、又はランタニド元素である。

e) X は $CF_3SO_3^-$ 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 及びそれらの混合物からなる群から選ばれるアニオンである。

f) v はオリゴエチレンオキシポリホスファゼン $[N = P(Z)_2]$ と (MX) の比を示し、 $0.001 \leq v \leq 5$ の範囲の実数値である。

g) w は $3 \leq w \leq 200000$ の範囲の整数値である。

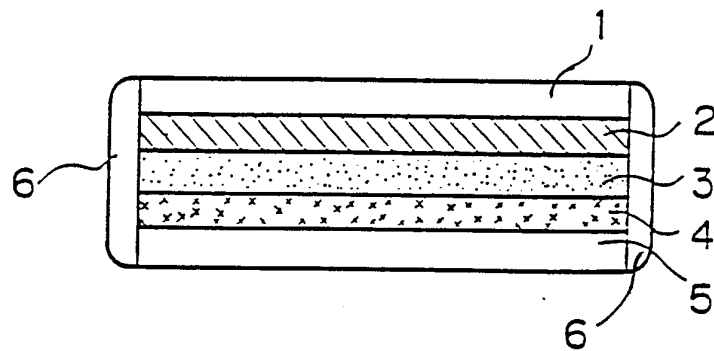
2. 正極活物質が層状構造を有する化合物、非晶質構造を有する化合物又は 3 次元結晶格子中に空孔を有する化合物である請求の範囲第 1 項記載の全固体型電池。

3. 層状構造を有する化合物が TiS_2 、黒鉛、 $(V_2O_5)_{1-x} \cdot (B)_x \cdot mH_2O$ (ただし、 B は金属又は半金属の酸化物、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、 $0.1 \leq m \leq 2$) であり、

- 18 -

非晶質構造を有する化合物がアモルファス
(V_2O_5)_{1-x} · (B)_x (ただし B は金属又は半金属の酸
化物、 $0 \leq x \leq 0.6$)、 MoS_2 、 MoS_3 、 V_2S_5 、
 LiV_3O_8 であり、3次元結晶格子中に空孔を有する
化合物が MnO_2 、 $LiMn_2O_4$ 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} であ
る請求の範囲第2項記載の全固体型電池。
4. 負極活物質がリチウム又はリチウム合金である請
求の範囲第1項記載の全固体型電池。

第 1 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP90/00208

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁶		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl ⁵ H01M10/40		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC H01M10/36 - 10/40, 4/58, 6/18, C08G79/02		
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
Jitsuyo Shinan Koho 1942 - 1990 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1973 - 1990		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
Y	JP, A, 61-254626 (Research Corp.), 12 November 1986 (12. 11. 86)	1 - 4
Y	J. Am. Chem. Soc., Vol.106, (1984), P. M. Blonsky et al. [Polyphosphazene Solid Electrolytes] p.6854-6855	1 - 4
Y	JP, A, 62-274555 (Toshiba Battery Co., Ltd.), 28 November 1987 (28. 11. 87), Line 9, upper right column to line 18, lower left column; page 2	3
Y	JP, A, 61-91868 (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 9 May 1986 (09. 05. 86), Lines 5 to 9, lower left column; page 1	3, 4
Y	JP, A, 63-162724 (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 6 July 1988 (06. 07. 88)	1
[*] Special categories of cited documents: ¹⁰ "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
May 8, 1990 (08. 05. 90)		May 21, 1990 (21. 05. 90)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
Japanese Patent Office		

国 際 調 査 報 告

国際出願番号PCT/JP 90/ 00208

I. 発明の属する分野の分類		
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. H01M10/40		
II. 国際調査を行った分野		
調 査 を 行 っ た 最 小 限 資 料		
分 類 体 系	分 類 記 号	
IPC	H01M10/36-10/40.4/58.6/18.C08G79/02	
最小限資料以外の資料で調査を行ったもの		
日本国実用新案公報 1942-1990年 日本国公開実用新案公報 1973-1990年		
III. 関連する技術に関する文献		
引用文献の カテゴリー ※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
Y	JP, A, 61-254626 (リサーチ・コーポレーション), 12. 11月. 1986 (12. 11. 86)	1-4
Y	J. Am. Chem. Soc., 第106巻, (1984), P. M. Blonsky et al 「Polyphosphazene Solid Electrolytes」, p. 6854-6855	1-4
Y	JP, A, 62-274555 (東芝電池株式会社), 28. 11月. 1987 (28. 11. 87), 第2頁右上欄第9行-左下欄第18行	3
Y	JP, A, 61-91868 (松下電器産業株式会社), 9. 5月. 1986 (09. 05. 86), 第1頁左下欄第5-9行	3, 4
Y	JP, A, 63-162724 (大塚化学株式会社),	1
※ 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリーの文献		
IV. 認 証		
国際調査を完了した日 08. 05. 90	国際調査報告の発送日 21.05.90	
国際調査機関 日本国特許庁 (ISA/JP)	権限のある職員 特許庁審査官 浅見 節子	5 H 8 9 3 9

第2ページから続く情報

(欄の続き)

6. 7月. 1988 (06. 07. 88)

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲でありかつ PCT 規則 6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
請求の範囲 _____
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
- ☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。