

(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2012-134017

(P2012-134017A)

(43) 公開日 平成24年7月12日(2012.7.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/054 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 4	5 H O 2 9
HO 1 M 4/136 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 6	5 H O 5 0
HO 1 M 4/1397 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 1 3	
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 O 7	
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 0	
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2010-285293 (P2010-285293)	(71) 出願人	595158706
(22) 出願日	平成22年12月22日 (2010.12.22)		市村 富久代
(11) 特許番号	特許第4800440号 (P4800440)		静岡県磐田郡福田町福田4 5 5番地の6
(45) 特許公報発行日	平成23年10月26日 (2011.10.26)	(74) 代理人	100084696
			弁理士 赤尾 直人
		(72) 発明者	市村 昭二
			静岡県磐田市福田4 5 5番地6
		(72) 発明者	市村 富久代
			静岡県磐田市福田4 5 5番地6
		Fターム(参考)	5H029 AJ14 AK01 AL01 AM11 AM12
			AM16 BJ12 BJ14 CJ24
			5H050 AA17 AA19 BA15 BA18 CA01
			CB01 FA02 FA05 GA24

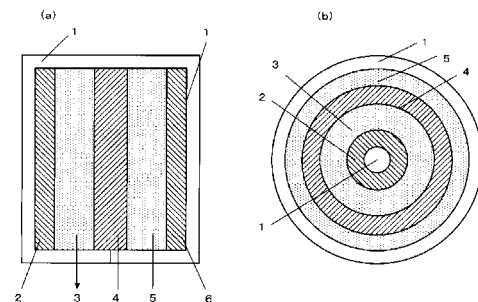
(54) 【発明の名称】 シリコン化合物による固体型二次電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】正極及び負極においてケイ素化合物を採用することによって製造コストにおいて安価であって、しかも環境上の問題が発生し難い固体型二次電池の構成及びその製法を提供すること。

【解決手段】負極5を Si_2C の化学式を有している炭化ケイ素とし、正極3を Si_2N_3 の化学式を有している窒化ケイ素とし、正極3と負極5との間にカチオン性又はアニオン性の非水電解質4を採用することによって、前記課題を達成することができる固体型二次電池。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極を Si_2N_3 の化学式を有している窒化ケイ素とし、負極を Si_2C の化学式を有している炭化ケイ素とし、正極と負極との間にカチオン性であるスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$)、アニオン性である四級アンモニウム基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)^2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)、置換アミノ基 ($-\text{NH}(\text{CH}_3)^2$) を結合基として有しているポリマーの何れかのイオン交換樹脂による非水電解質を採用しており、放電に際し負極において、ケイ素の陽イオン (Si^+) と電子 (e^-) とが放出され、正極において空気中の窒素分子 (N_2) 及び酸素分子 (O_2) が、前記窒化ケイ素 (Si_2N_3) 及び負極から到来したケイ素の陽イオン (Si^+) 並びに電子 (e^-) と化学結合を行い、充電に際し負極においてケイ素の陽イオン (Si^+) と電子 (e^-) が吸収され、正極において窒素分子及び酸素分子による前記化学結合が分解し、かつ当該窒素分子及び酸素分子が空気中に放出されるという反応を伴う固体型二次電池。

10

【請求項 2】

正極を Si_2N_3 の化学式を有している窒化ケイ素とし、負極を Si_2C の化学式を有している炭化ケイ素とし、正極と負極との間に塩化スズ (SnCl_3)、酸化ジルコニウムマグネシウムの固溶体 (ZrMgO_3)、酸化ジルコニウムカルシウムの固溶体 (ZrCaO_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、シリコン-βアルミナ (Al_2O_3)、一酸化窒素炭化ケイ素 (SiCON)、リン酸ジルコニウム化ケイ素 ($\text{Si}_2\text{Zr}_2\text{PO}$) のイオン交換無機物による非水電解質を採用しており、放電に際し負極において、ケイ素の陽イオン (Si^+) と電子 (e^-) とが放出され、正極において空気中の窒素分子 (N_2) 及び酸素分子 (O_2) が、前記窒化ケイ素 (Si_2N_3) 及び負極から到来したケイ素の陽イオン (Si^+) 並びに電子 (e^-) と化学結合を行い、充電に際し負極においてケイ素の陽イオン (Si^+) と電子 (e^-) が吸収され、正極において窒素分子及び酸素分子による前記化学結合が分解し、かつ当該窒素分子及び酸素分子が空気中に放出されるという反応を伴う固体型二次電池。

20

【請求項 3】

窒化ケイ素及び炭化ケイ素が非晶の状態にて、基盤に対し膜状に積層されていることを特徴とする請求項 1、2 記載の固体型二次電池。

【請求項 4】

イオン交換樹脂として、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸 (PAMPS) を採用することを特徴とする請求項 1 記載の固体型二次電池。

30

【請求項 5】

イオン交換樹脂と他の結晶性ポリマーとのブレンドによって形成した結晶構造を有するポリマーアロイを非水電解質として採用することを特徴とする請求項 1、4 記載の固体型二次電池。

【請求項 6】

結晶性ポリマーとして、アタクチックポリスチレン (AA)、又はアクリルニトリル-スチレン共重合体 (AS)、又はアタクチックポリスチレンとアクリルニトリルとスチレンとの共重合体 (AA-AS) を採用することを特徴とする請求項 5 記載の固体型二次電池。

40

【請求項 7】

以下の順序の工程によって、前記 1、2 記載の固体シリコンイオン二次電池の製造方法

(1) 基盤に対する金属スパッタリングによる正極集電層の形成

(2) 正極集電層に対する窒化ケイ素 (Si_2N_3) の真空蒸着による正極層の形成

(3) 前記 (2) の正極層に対するコーティングによる非水電解質層の形成

(4) 前記 (3) の非水電解質層に対する炭化ケイ素 (Si_2C) の真空蒸着による負極層の形成

(5) 金属スパッタリングによる負極集電層の形成。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極及び負極においてシリコン化合物を採用し、かつ双方の電極間に非水電解質を採用したことによる固体型二次電池及びそ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及び携帯電話等のポータブル機器の普及に伴い、当該機器の電源である二次電池の需要が急速に増大する傾向にある。

【0003】

このような二次電池の典型例はリチウム(Li)を負極とし、 β -酸化マンガン(MnO₂)、又はフッ化炭素((CF)_n)等を正極とするリチウム電池である。

10

【0004】

特に近年、正極と負極との間に非水電解質を介在させることによって、金属リチウムの抽出を防止することが可能となったことを原因として、リチウム電池は広範に普及している。

【0005】

しかしながら、リチウムは相当高価である一方、最終的にリチウム電池を廃棄した場合には、金属リチウムが廃棄場所として流出し、環境上極めて好ましくない状況を免れることができない。

【0006】

これに対し、本来半導体であるケイ素(Si)を電極の素材とする場合には、リチウムに比し桁違いに安価であると共に、最終的に電池を廃棄したとしても、ケイ素は地中に埋没され、金属リチウムの流出のような環境上の問題を生じない。

20

【0007】

このような状況に着目し、近年ケイ素を二次電池の電極の素材として採用することが試みられている。

【0008】

因みに特許文献1においては、負極として金属ケイ素化合物(SiM_x : x > 0であって、M = リチウム、ニッケル、鉄、コバルト、マンガン、カルシウム、マグネシウム等の1種類以上の金属元素)を採用している(請求項1)。

30

【0009】

同様に、特許文献2においても、負極としてコバルト又はニッケルと鉄との合金(Co又はNi-Si)を採用している(実施例の表1)。

【0010】

しかしながら、これらの従来技術においては、ケイ素を正極及び負極に採用している訳ではなく、結局金属との合金を採用していることから、材料が高価となることを避けることができない。

【0011】

このような状況に鑑み、本出願人は、特願2010-168403号出願において、正極をSiCの化学式を有している炭化ケイ素とし、負極をSi₃N₄の化学式を有している窒化ケイ素としたうえで、充電に際し、正極においてケイ素の陽イオン(Si⁺)を発生し、負極においてケイ素の陰イオン(Si⁻)を発生している固体型二次電池(以下、当該固体型二次電池による発明を「先願発明」と略称する。)の構成を提唱した。

40

【0012】

上記固体型二次電池は、低いコストでありながら、所謂リチウム電池に匹敵し得る程度の起電力を確保することができ、しかもカチオン性及びアニオン性による双方の非水電解質を好適に採用し得る点において、画期的意義を有している。

しかしながら、電極として、窒化ケイ素及び炭化ケイ素を採用する構成は、前記先願発明に限定される訳ではない。

【先行技術文献】

50

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開平11-007979号公報

【特許文献2】特開2001-291513号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明もまた先願発明と同様に、正極及び負極においてケイ素化合物を採用することによって製造コストにおいて安価であって、しかも環境上の問題が発生し難い固体型二次電池の構成及びその製法を提供することを課題としている。

10

【課題を解決するための手段】

【0015】

前記課題を解決するため、本発明の基本構成は、

1 正極を Si_2N_3 の化学式を有している窒化ケイ素とし、負極を Si_2C の化学式を有している炭化ケイ素とし、正極と負極との間にカチオン性であるスルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、カルボキシル基($-\text{COOH}$)、アニオン性である四級アンモニウム基($-\text{N}(\text{CH}_3)^2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)、置換アミノ基($-\text{NH}(\text{CH}_3)^2$)を結合基として有しているポリマーの何れかのイオン交換樹脂による非水電解質を採用しており、放電に際し負極において、ケイ素の陽イオン(Si^+)と電子(e^-)とが放出され、正極において空気中の窒素分子(N_2)及び酸素分子(O_2)が、前記窒化ケイ素(Si_2N_3)及び負極から到来したケイ素の陽イオン(Si^+)並びに電子(e^-)と化学結合を行い、充電に際し負極においてケイ素の陽イオン(Si^+)と電子(e^-)が吸収され、正極において窒素分子及び酸素分子による前記化学結合が分解し、かつ当該窒素分子及び酸素分子が空気中に放出されるという反応を伴う固体型二次電池、

20

2 正極を Si_2N_3 の化学式を有している窒化ケイ素とし、負極を Si_2C の化学式を有している炭化ケイ素とし、正極と負極との間に塩化スズ(SnCl_3)、酸化ジルコニウムマグネシウムの固溶体(ZrMgO_3)、酸化ジルコニウムカルシウムの固溶体(ZrCaO_3)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、シリコン-βアルミナ(Al_2O_3)、一酸化窒素炭化ケイ素(SiCON)、リン酸ジルコニウム化ケイ素($\text{Si}_2\text{Zr}_2\text{PO}$)のイオン交換無機物による非水電解質を採用しており、放電に際し負極において、ケイ素の陽イオン(Si^+)と電子(e^-)とが放出され、正極において空気中の窒素分子(N_2)及び酸素分子(O_2)が、前記窒化ケイ素(Si_2N_3)及び負極から到来したケイ素の陽イオン(Si^+)並びに電子(e^-)と化学結合を行い、充電に際し負極においてケイ素の陽イオン(Si^+)と電子(e^-)が吸収され、正極において窒素分子及び酸素分子による前記化学結合が分解し、かつ当該窒素分子及び酸素分子が空気中に放出されるという反応を伴う固体型二次電池、

30

3 以下の順序の工程によって、前記1、2記載の固体シリコンイオン二次電池の製造方法

(1) 基盤に対する金属スパッタリングによる正極集電層の形成

(2) 正極集電層に対する窒化ケイ素(Si_2N_3)の真空蒸着による正極層の形成

40

(3) 前記(2)の正極層に対するコーティングによる非水電解質層の形成

(4) 前記(3)の非水電解質層に対する炭化ケイ素(Si_2C)の真空蒸着による負極層の形成

(5) 金属スパッタリングによる負極集電層の形成、
からなる。

【発明の効果】

【0016】

前記1、2、3の基本構成に基づき本発明の二次電池の場合には、低いコストでありながら、リチウムを負極とする二次電池に匹敵する程度の起電圧を確保し得る一方、当該二次電池を廃棄した場合においても、リチウム電池のような環境上の問題が生ずる訳ではな

50

い。

【 0 0 1 7 】

しかも、先願発明をやや上回る程度の放電特性、及び充電特性を呈することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】放電を行った場合の蛍光分光に基づくスペクトル分析の結果を示しており、(a)は負極の場合を示し、(b)は正極の場合を示す。

【 図 2 】放電及び充電が終了した段階における負極の表面の電子顕微鏡写真(倍率:20万倍)であって、(a)は放電の場合を示しており、(b)は充電の場合を示す。

【 図 3 】本発明の固定型二次電池の断面図を示しており、(a)は板状の積層体の場合を示しており、(b)は円筒状の積層体の場合を示す。

【 図 4 】実施例において、先願発明と対比したうえでの充電及び放電の時間的変化、更には充放電を3000回繰り返した後の電圧の変化の程度を示すグラフであり、(a)は充電の状況を示しており、(b)は放電の状況を示している。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

最初に本発明の基本原理について説明する。

【 0 0 2 0 】

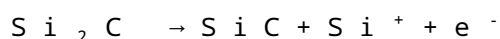
一般に、最も安定している炭化ケイ素の化学式は SiC であり、最も安定している窒化ケイ素の化学式は Si_3N_4 である。

したがって、負極を構成している化合物 Si_2C 及び正極を構成している Si_2N_3 は必ずしも安定している訳ではなく、放電に際し、それぞれ SiC 及び Si_3N_4 が形成されることは、当然予測されるところである。

【 0 0 2 1 】

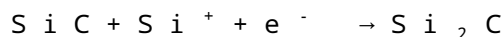
現に、放電が行われた場合の負極の蛍光分光によるスペクトルグラフである図1(a)によれば、約388nmの位置に、 SiC による化合物を示す最も高いピークが示されており、約392nmの位置に、 Si_2C の化合物を示す次に高いピークが示されている。

このような状況に即するならば、負極の放電においては、以下のような化学反応が行われることになる。



【 0 0 2 2 】

逆に負極の充電においては、以下のような化学反応が行われることになる。



【 0 0 2 3 】

正極の放電によって、最も安定している Si_3N_4 による化合物が形成されるためには、空気中の窒素が化学反応に関与することを不可欠とし、逆に充電に際しては、 Si_3N_4 による化合物を形成した窒素が空気中に放出されることを不可欠とする。

しかるに、図2(a)、(b)は、負極5における放電及び充電が終了した段階における電子顕微鏡の拡大写真(倍率:20万倍)を示すが、充電が終了した段階では、図2(b)に示すように、正極3表面には単に窒素分子の析出による規則的な配列(黒色の球状の配列)だけでなく、その1/2のモル比率にて酸素分子の析出による規則的な配列(白色の球状の配列)をも観察することができる。

したがって、放電に際し、単に空気中の窒素(N_2)のみが化学反応に関与しているだけでなく、酸素(O_2)もまた、モル比率1/2の割合にて反応に関与しているものと解さざるを得ない。

【 0 0 2 4 】

一般に、最も安定している窒化酸化ケイ素としては、 Si_2N_2O による化合物が知られており、当該化合物は、天然物としても存在している(例えば松尾陽太郎外4名編「窒化ケイ素系セラミック新材料」平成21年10月30日株式会社内田老鶴圃第1版発行)

。

10

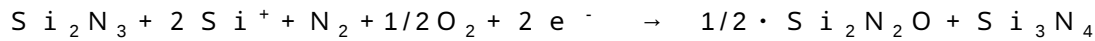
20

30

40

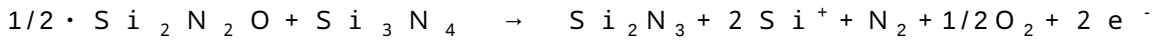
50

このような窒化酸化ケイ素化合物 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の存在を考慮するならば、正極 3 における放電として、以下のような化学反応を推定することができる。



【0025】

逆に正極 3 における放電として、以下のような化学反応を推定することができる。

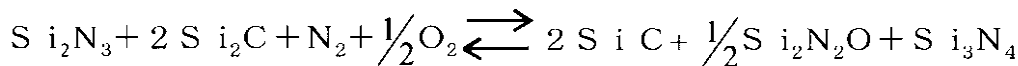


現に、図 1 (b) によれば、充電が行われた場合の蛍光分光に基づく結晶スペクトルを示すが、約 382.1 nm の位置に Si_3N_4 が示すピーク値を確認することができ、約 381.7 の位置に Si_2N_3 を示すピーク値を確認することが可能であると共に、上記 Si_3N_4 のピーク値の左側である約 382.2 の位置に示されるピークは、前記窒化酸化化合物である $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ のピーク値を示しているものと推定することができる（但し、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ による化合物の蛍光分光を示すデータの蓄積が存在しないことから、この点につき、明確な断定を行うことができない。）。

10

【0026】

したがって、充放電を統一することによって、以下のような化学反応を推定することができる。



20

但し、前記一般式は極めて高い確率にて推定され得るが、他の充放電に基づく反応式も成立する可能性を否定することができないことから、正確な究明については今後の検討に委ねられるところである。

【0027】

通常、 Si_2N_3 による化合物及び Si_2C による化合物は共に結晶構造を呈しており、例えばプラズマ放電等の通常の製法によってそれぞれ正極及び負極を作成した場合には、結晶構造を伴う Si_2N_3 の化合物による窒化ケイ素及び Si_2C の化合物による炭化ケイ素が形成されることになる。

【0028】

しかしながら、放電に際し負極における炭化ケイ素 (Si_2C) のケイ素イオン (Si^+) 及び電子 (e^-) の放出、及び正極における窒化ケイ素 (Si_2N_3) の前記のような空気中の窒素 (N_2) 並びに酸素 (O_2) との反応を円滑に推進するためには、前記各化合物が結晶構造ではなく、非晶状態、即ちアモルファス構造であることが好ましい。

30

【0029】

そのため後述するように、前記正極及び負極を共に真空蒸着によって積層する方法が好適に採用されている。

【0030】

本発明の電解質としては、固定した状態にある非水電解質を採用しているが、その根拠は、このような固定状態である非水電解質の場合には、正極と負極とを安定した状態にて接合することが可能であると共に、薄膜状態とすることによって正極と負極とを接近させ、効率的な導電を可能とすることにある。

40

【0031】

非水電解質としては、ポリマーによるイオン交換樹脂及び金属酸化物等によるイオン交換無機化合物の何れをも採用することができる。

【0032】

イオン交換樹脂としては、カチオン性であるスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$)、アニオン性である四級アンモニウム基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)^2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)、置換アミノ基 ($-\text{NH}(\text{CH}_3)^2$) 等を結合基として有しているポリマーの何れをも採用可能である。

但し、発明者の経験では、スルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) を有しているポリアクリルアミ

50

ドメチルプロパンスルホン酸 (PAMP S) が、円滑にケイ素の負イオン (Si^-) を支障なく移動させる点において好適に採用することができる。

【0033】

しかしながら、ポリマーによるイオン交換樹脂を採用する場合、単に当該イオン交換樹脂のみによって正極と負極間を充填した場合には、ケイ素イオン (Si^+) が円滑に移動するために適切な空隙を形成することができない場合が生じ得る。

【0034】

このような状況に対処するには、イオン交換樹脂と他の結晶性ポリマーとのブレンドによって形成した結晶構造を有するポリマーアロイを非水電解質として採用することの特徴とする実施形態を採用すると良い。

【0035】

そして、イオン交換樹脂と他の結晶性ポリマーとのブレンドが実現するためには、イオン交換樹脂が極性を有することから、結晶性ポリマーによってイオン交換樹脂が有している極性を減殺させないように対処しなければならない。

【0036】

前記ブレンドの場合には、イオン交換樹脂及び結晶性ポリマーがそれぞれ有している溶解度パラメーター (SP 値) の差、更には当該溶解度パラメーターの結合に基づく χ パラメーターの数値を基準とすることによって、ブレンドの可否を相当の確率を以って予測することができる。

【0037】

前記板の結晶性ポリマーとしては、アタクチックポリスチレン (AA)、又はアクリルニトリル - スチレン共重合体 (AS)、又はアタクチックポリスチレンとアクリルニトリルとスチレンとの共重合体 (AA - AS) のようなイオン交換樹脂とのブレンドがし易く、かつ結晶性を維持するうえで好ましい。

【0038】

相互にブレンドされたポリマーアロイが結晶構造を維持するためには、イオン交換樹脂の量と他の結晶性ポリマーの量との比率を勘案する必要があり、具体的な数値はイオン交換樹脂及び他の結晶性ポリマーの種類によって左右される。

但し、イオン交換樹脂の極性が強い場合には、他の結晶性ポリマーの重量比を全体の 1 / 2 よりも多い状態とすることができる。

【0039】

カチオン性イオン交換樹脂として、前記のように、カチオン性のポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸 (PAMP S) に対する他の結晶性ポリマーとして、アタクチックポリスチレン (AA)、又はアクリルニトリル - スチレン共重合体 (AS)、又はアタクチックポリスチレンとアクリルニトリルとスチレンとの共重合体 (AA - AS) を採用した場合には、前者と後者の重量比としては、2 : 3 ~ 1 : 2 の程度が適切である。

【0040】

非水電解質は、前記のようなイオン交換樹脂に限定される訳ではなく、イオン交換無機物も無論採用可能であり、塩化スズ (SnCl_3)、酸化ジルコニウムマグネシウムの固溶体 (ZrMgO_3)、酸化ジルコニウムカルシウムの固溶体 (ZrCaO_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、シリコン - β アルミナ (Al_2O_3)、一酸化窒素炭化ケイ素 (SiCON)、リン酸ジルコニウム化ケイ素 ($\text{Si}_2\text{Zr}_2\text{PO}$) 等を典型例として例示することができる。

【0041】

本発明の固定型二次電池においては、正極及び負極の形状及び配置状態は特に限定される訳ではない。

但し、典型例としては、図 3 (a) に示すような板状の積層体による配置状態及び図 3 (b) に示すような円筒状の配置状態を採用することができる。

【0042】

図 3 (a)、(b) に示すように、実際の固体型二次電池においては、正極 3 及び負極

10

20

30

40

50

5 の両側に基盤 1 を設け、正極 3 及び負極 5 に対し、それぞれ正極集電層 2 及び負極集電層 6 を介して接続している。

【0043】

正極及び負極間の放電電圧は、充電電圧の程度及び電極が有している内部抵抗によって左右されるが、本発明の二次電池においては、実施例において後述するように、充電電圧を 4 ~ 5 . 5 V とした場合には、放電電圧として 4 ~ 3 . 5 V を維持するような設計は十分可能である。

【0044】

電極間を導通する電流量は、充電に際し予め固定され得るが、実施例において後述するように、単位面積 1 cm^2 当たりの電流密度を 1 . 0 A 程度に設定することによって、充電電圧を 4 ~ 5 . 5 V に変化させ、かつ放電電圧を 4 ~ 3 . 5 V に維持する設計は十分可能である。

10

【0045】

図 3 (a)、(b) に示すような固定型二次電池の製造方法は、以下のとおりである。

(1) 正極集電層 2 の形成

基盤 1 上に金属粉をスパッタリングすることによって、正極集電層 2 を形成する。

前記基盤 1 の典型例としては、石英ガラスが好適に採用され、金属としては白金等の貴金属を使用する場が多い。

(2) 正極活性層の形成

正極集電層 2 の周辺部をマスクした状態にて真空蒸着によって窒化ケイ素 (Si_2N_3) を積層する。

20

(3) 非水電解質 4 層の形成

正極活性層に対し非水電解質 4 層をコーティング (塗付) し、電解質層を積層する。

(4) 負極活性層の形成

非水電解質 4 層の周辺部をマスクしたうえで、真空蒸着によって炭化ケイ素 (Si_2C) を非水電解質 4 層の上に積層する。

(5) 負極集電層 6 の形成

負極集電層 6 及び電解質層の周辺部をマスクし、金属粉のスパッタリングによって負極集電層 6 を積層する。

30

【0046】

前記負極集電層 6 もまた白金 (Pt) が使用される場合が多い。

【0047】

言うまでもなく、前記 (1) と (5) が逆転し、かつ前記 (2) と (4) を逆転することによって、負極 5 側に形成し、正極 3 側を後に形成する製造工程も採用可能である。

【0048】

前記 (1) ~ (5) の工程に際し、平板状の積層構成を採用した場合には、図 3 (a) に示すような板状の積層体による全固体型シリコン二次電池を形成することができる。

【0049】

これに対し、前記の工程に際し、円柱状の基盤 1 に対し、円筒状の積層構成を採用した場合には、図 3 (b) に示すような円筒状の全固体型シリコン二次電池を形成することができる。

40

【実施例】

【0050】

図 3 (a) のような板状の積層体による固体型二次電池として、直径 20 mm であって正極 3、負極 5 の厚みを 150 μm として、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸 (PAMPS) とカチオン性のポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸 (PAMPS) に対する他の結晶性ポリマーとして、アタクチックポリスチレン (AA)、又はアクリルニトリル - スチレン共重合体 (AS)、又はアタクチックポリスチレンとアクリルニトリルとスチレンとの共重合体 (AA - AS) を 1 対 1 の重量比にて相互にブレンドしたことによる非水電解質 4 層を 100 μm の厚さにて設け、本発明の固定型シリコン二次

50

電池を製造した。

【 0 0 5 1 】

前記二次電池に対し、 1 cm^2 当たり 1.0 アンペアの電流密度となるような定電流源に基づく充電を行ったところ、図 4 (a) の (1) の上側ラインに示すように、充電電圧を $4.3\text{ V} \sim 5.5\text{ V}$ の範囲にて約 40 時間維持することができた。

【 0 0 5 2 】

このような充電の後に放電に切り替えたところ、図 4 (b) の (1) の上側ラインに示すように、 $4.3\text{ V} \sim 3.8\text{ V}$ の放電状態を約 35 時間維持することができた。

【 0 0 5 3 】

前記充電及び放電を 3000 回繰り返すという 3000 サイクルの後における充電電圧及び放電電圧の変化状況は、それぞれ図 4 (a)、(b) の (1) の下側ラインに示すとおりであって、各電圧は然して下降せず、しかも放電時間が精々 5 時間程減少したに過ぎないことが判明している。

即ち、このようなサイクル試験によって、本発明の固定型二次電池の寿命は極めて長いことが判明した。

尚、図 4 (a) の (2) の各ラインは、先願発明の充電につき、当初の段階及び 3000 回をクリアした後の段階における電圧の変化状況を示しており、図 4 (b) の (2) に示す各ラインは、先願発明の充電につき、当初の段階及び 3000 回をクリアした段階における変化状況を示しているが、本発明の方が、先願発明よりもやや充電電圧及び放電電圧において高い電圧を呈していることが判明する。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 4 】

本発明の固定二次電池は、正極及び負極の大きさ及び形状に工夫を凝らすことによって、放電時間を実施例における設計よりも大幅に改善することは十分可能であって、その場合には、パソコン、携帯電話等の電源として十分使用することができる。

【 符号の説明 】

【 0 0 5 5 】

- 1 基盤
- 2 正極集電層
- 3 正極
- 4 非水電解質
- 5 負極
- 6 負極集電層

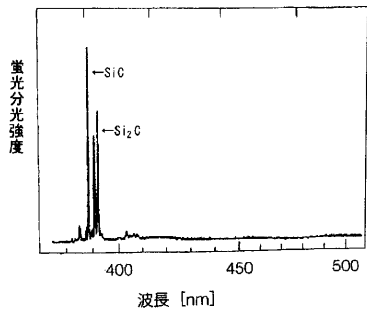
10

20

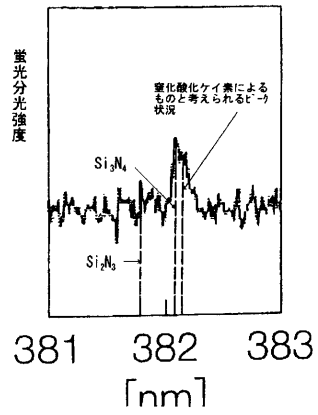
30

【図 1】

(a)

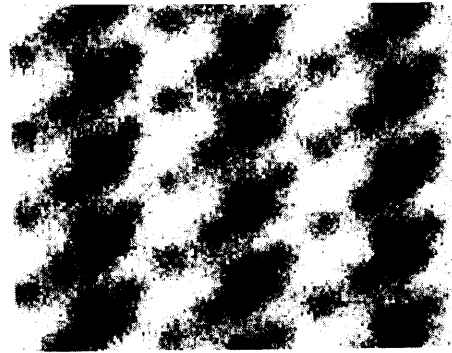


(b)

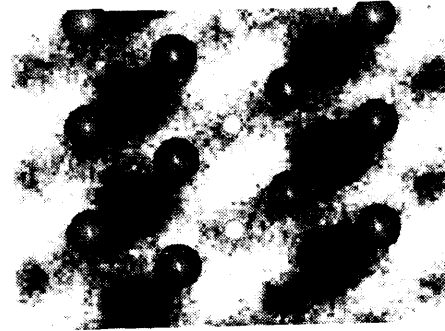


【図 2】

(a)

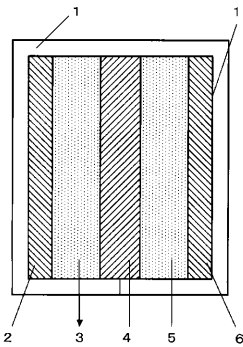


(b)

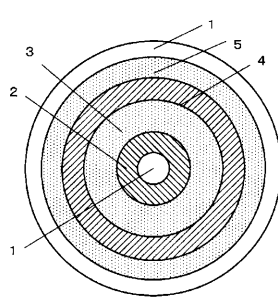


【図 3】

(a)

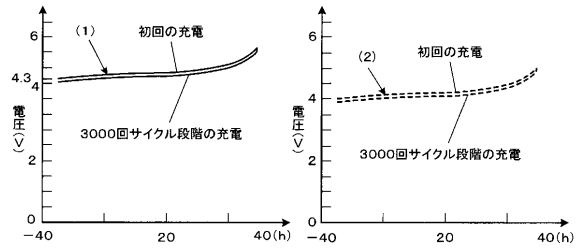


(b)

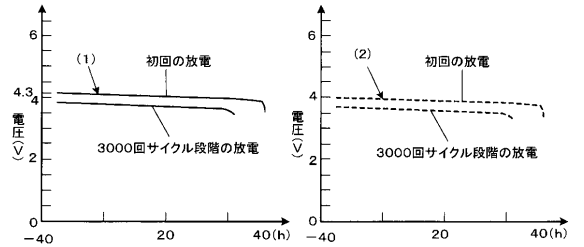


【図 4】

(a)



(b)



【手続補正書】

【提出日】平成23年1月11日(2011.1.11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

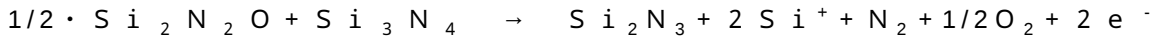
【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

逆に正極3における充電として、以下のような化学反応を推定することができる。



現に、図1(b)によれば、充電が行われた場合の蛍光分光に基づく結晶スペクトルを示すが、約382.1nmの位置に Si_3N_4 が示すピーク値を確認することができ、約381.7の位置に Si_2N_3 を示すピーク値を確認することが可能であると共に、上記 Si_3N_4 のピーク値の左側である約382.2の位置に示されるピークは、前記窒化酸化化合物である $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ のピーク値を示しているものと推定することができる(但し、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ による化合物の蛍光分光を示すデータの蓄積が存在しないことから、この点につき、明確な断定を行うことができない。)。

【手続補正書】

【提出日】平成23年1月24日(2011.1.24)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

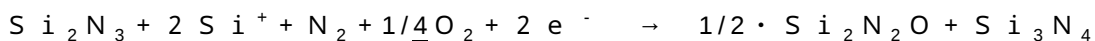
【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

一般に、最も安定している窒化酸化ケイ素としては、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ による化合物が知られており、当該化合物は、天然物としても存在している(例えば松尾陽太郎外4名編「窒化ケイ素系セラミック新材料」平成21年10月30日株式会社内田老鶴圃第1版発行)。

このような窒化酸化ケイ素化合物 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の存在を考慮するならば、正極3における放電として、以下のような化学反応を推定することができる。



【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

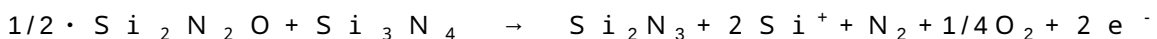
【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

逆に正極3における充電として、以下のような化学反応を推定することができる。



現に、図1(b)によれば、充電が行われた場合の蛍光分光に基づく結晶スペクトルを示すが、約382.1nmの位置に Si_3N_4 が示すピーク値を確認することができ、約381.7の位置に Si_2N_3 を示すピーク値を確認することが可能であると共に、上記 Si_3N_4 のピーク値の左側である約382.2の位置に示されるピークは、前記窒化酸化化合物である $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ のピーク値を示しているものと推定することができる(但し、 $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ による化合物の蛍光分光を示すデータの蓄積が存在しないことから、この点につき、明確な断定を行うことができない。)。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

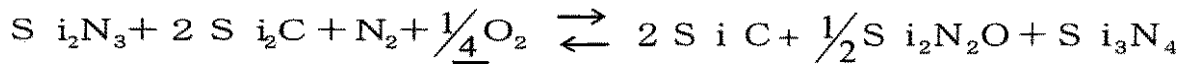
【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

したがって、充放電を統一することによって、以下のような化学反応を推定することができる。



但し、前記一般式は極めて高い確率にて推定され得るが、他の充放電に基づく反応式も成立する可能性を否定することができないことから、正確な究明については今後の検討に委ねられるところである。

【手続補正書】

【提出日】平成23年5月2日(2011.5.2)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極を Si_2N_3 の化学式を有している窒化ケイ素とし、負極を Si_2C の化学式を有している炭化ケイ素とし、正極と負極との間にカチオン性であるスルホン酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、カルボキシル基($-\text{COOH}$)、アニオン性である四級アンモニウム基($-\text{N}(\text{CH}_3)^2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)、置換アミノ基($-\text{NH}(\text{CH}_3)^2$)を結合基として有しているポリマーの何れかのイオン交換樹脂による非水電解質を採用しており、放電に際し負極において、ケイ素の陽イオン(Si^+)と電子(e^-)とが放出され、正極において空気中の窒素分子(N_2)及び酸素分子(O_2)が、前記窒化ケイ素(Si_2N_3)及び負極から到来したケイ素の陽イオン(Si^+)並びに電子(e^-)と化学結合を行い、充電に際し負極においてケイ素の陽イオン(Si^+)と電子(e^-)が吸収され、正極において窒素分子及び酸素分子による前記化学結合が分解し、かつ当該窒素分子及び酸素分子が空気中に放出されるという反応を伴う固体型二次電池。

【請求項2】

正極を Si_2N_3 の化学式を有している窒化ケイ素とし、負極を Si_2C の化学式を有している炭化ケイ素とし、正極と負極との間に塩化スズ(SnCl_3)、酸化ジルコニウムマグネシウムの固溶体(ZrMgO_3)、酸化ジルコニウムカルシウムの固溶体(ZrCaO_3)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、シリコン-βアルミナ(Al_2O_3)、一酸化窒素炭化ケイ素(SiCON)、リン酸ジルコニウム化ケイ素($\text{Si}_2\text{Zr}_2\text{PO}$)のイオン交換無機物による非水電解質を採用しており、放電に際し負極において、ケイ素の陽イオン(Si^+)と電子(e^-)とが放出され、正極において空気中の窒素分子(N_2)及び酸素分子(O_2)が、前記窒化ケイ素(Si_2N_3)及び負極から到来したケイ素の陽イオン(Si^+)並びに電子(e^-)と化学結合を行い、充電に際し負極においてケイ素の陽イオン(Si^+)と電子(e^-)が吸収され、正極において窒素分子及び酸素分子による前記化学結合が分解し、かつ当該窒素分子及び酸素分子が空気中に放出されるという反応を伴う固体型二次電池。

【請求項3】

窒化ケイ素及び炭化ケイ素が非晶の状態にて、基盤に対し膜状に積層されていることを特徴とする請求項1、2の何れか一項に記載の固体型二次電池。

【請求項4】

イオン交換樹脂として、ポリアクリルアミドメチルプロパンスルホン酸(PAMPS)

を採用することを特徴とする請求項 1 記載の固体型二次電池。

【請求項 5】

イオン交換樹脂と他の結晶性ポリマーとのブレンドによって形成した結晶構造を有するポリマーアロイを非水電解質として採用することを特徴とする請求項 1、4 の何れか一項に記載の固体型二次電池。

【請求項 6】

結晶性ポリマーとして、アタクチックポリスチレン (A A)、又はアクリルニトリル - スチレン共重合体 (A S)、又はアタクチックポリスチレンとアクリルニトリルとスチレンとの共重合体 (A A - A S) を採用することを特徴とする請求項 5 記載の固体型二次電池。

【請求項 7】

以下の順序の工程を有している請求項 1、2 の何れか一項に記載の固体型二次電池の製造方法

(1) 基盤に対する金属スパッタリングによる正極集電層の形成

(2) 正極集電層に対する窒化ケイ素 (Si_2N_3) の真空蒸着による正極層の形成

(3) 前記 (2) の正極層に対するコーティングによる非水電解質層の形成

(4) 前記 (3) の非水電解質層に対する炭化ケイ素 (Si_2C) の真空蒸着による負極層の形成

(5) 金属スパッタリングによる負極集電層の形成。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

前記課題を解決するため、本発明の基本構成は、

1 正極を Si_2N_3 の化学式を有している窒化ケイ素とし、負極を Si_2C の化学式を有している炭化ケイ素とし、正極と負極との間にカチオン性であるスルホン酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$)、カルボキシル基 ($-\text{COOH}$)、アニオン性である四級アンモニウム基 ($-\text{N}(\text{CH}_3)^2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$)、置換アミノ基 ($-\text{NH}(\text{CH}_3)^2$) を結合基として有しているポリマーの何れかのイオン交換樹脂による非水電解質を採用しており、放電に際し負極において、ケイ素の陽イオン (Si^+) と電子 (e^-) とが放出され、正極において空気中の窒素分子 (N_2) 及び酸素分子 (O_2) が、前記窒化ケイ素 (Si_2N_3) 及び負極から到来したケイ素の陽イオン (Si^+) 並びに電子 (e^-) と化学結合を行い、充電に際し負極においてケイ素の陽イオン (Si^+) と電子 (e^-) が吸収され、正極において窒素分子及び酸素分子による前記化学結合が分解し、かつ当該窒素分子及び酸素分子が空気中に放出されるという反応を伴う固体型二次電池、

2 正極を Si_2N_3 の化学式を有している窒化ケイ素とし、負極を Si_2C の化学式を有している炭化ケイ素とし、正極と負極との間に塩化スズ (SnCl_3)、酸化ジルコニウムマグネシウムの固溶体 (ZrMgO_3)、酸化ジルコニウムカルシウムの固溶体 (ZrCaO_3)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、シリコン - β アルミナ (Al_2O_3)、一酸化窒素炭化ケイ素 (SiCON)、リン酸ジルコニウム化ケイ素 ($\text{Si}_2\text{Zr}_2\text{PO}$) のイオン交換無機物による非水電解質を採用しており、放電に際し負極において、ケイ素の陽イオン (Si^+) と電子 (e^-) とが放出され、正極において空気中の窒素分子 (N_2) 及び酸素分子 (O_2) が、前記窒化ケイ素 (Si_2N_3) 及び負極から到来したケイ素の陽イオン (Si^+) 並びに電子 (e^-) と化学結合を行い、充電に際し負極においてケイ素の陽イオン (Si^+) と電子 (e^-) が吸収され、正極において窒素分子及び酸素分子による前記化学結合が分解し、かつ当該窒素分子及び酸素分子が空気中に放出されるという反応を伴う固体型二次電池、

3 以下の順序の工程を有している請求項 1、2 の何れか一項に記載の固体型二次電池の

製造方法

- (1) 基盤に対する金属スパッタリングによる正極集電層の形成
- (2) 正極集電層に対する窒化ケイ素 (Si_2N_3) の真空蒸着による正極層の形成
- (3) 前記 (2) の正極層に対するコーティングによる非水電解質層の形成
- (4) 前記 (3) の非水電解質層に対する炭化ケイ素 (Si_2C) の真空蒸着による負極層の形成
- (5) 金属スパッタリングによる負極集電層の形成、
からなる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 M 4/58 (2010.01)

H 0 1 M 4/58 1 0 1

H 0 1 M 10/0585 (2010.01)

H 0 1 M 10/00 1 1 7