

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5207206号  
(P5207206)

(45) 発行日 平成25年6月12日(2013.6.12)

(24) 登録日 平成25年3月1日(2013.3.1)

(51) Int.Cl. F I  
 HO 1 M 10/0585 (2010.01) HO 1 M 10/0585  
 HO 1 M 10/052 (2010.01) HO 1 M 10/052  
 HO 1 M 10/0562 (2010.01) HO 1 M 10/0562

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2008-58435 (P2008-58435)	(73) 特許権者	000002130 住友電気工業株式会社
(22) 出願日	平成20年3月7日(2008.3.7)		大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(65) 公開番号	特開2009-218005 (P2009-218005A)	(74) 代理人	100100147 弁理士 山野 宏
(43) 公開日	平成21年9月24日(2009.9.24)	(72) 発明者	太田 進啓 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
審査請求日	平成22年10月25日(2010.10.25)	(72) 発明者	小川 光靖 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		審査官	赤樫 祐樹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体リチウム二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

気相法により固体電解質層を形成する電解質層形成工程と、  
 前記固体電解質層の表面に金属リチウムと反応して金属リチウムを不活性化する液状物質を塗布して、固体電解質層のピンホールに液状物質を存在させる塗布工程と、  
 塗布後、固体電解質層表面の余分な液状物質を除去する除去工程と、  
 を備え、

前記液状物質にイオン性液体を用いることを特徴とする全固体リチウム二次電池の製造方法。

【請求項2】

前記イオン性液体を構成するカチオンが、トリメチルプロピルアンモニウム、トリメチルメトキシメチルアンモニウム、トリメチルフェニルアンモニウム、1 エチル 3 メチルイミダゾリウム、トリエチルスルフォニウム及びブチルピリジニウムからなる群から選択される一種以上であり、

前記イオン性液体を構成するアニオンが、トリフルオロメタンスルフォニルイミド、フルオロスルフォニルイミド、トリフルオロスルフォニルアセチルイミド、クロロアルミネート、テトラフルオロボレート、フルオライド、クロライド、アイオダイド及びプロマイドからなる群から選択される一種以上であることを特徴とする請求項1に記載の全固体リチウム二次電池の製造方法。

【請求項3】

前記固体電解質層が、 $\text{Li}_2\text{S}$   $\text{P}_2\text{S}_5$ を含む硫化物系固体電解質であることを特徴とする請求項1又は2に記載の全固体リチウム二次電池の製造方法。

【請求項4】

前記除去工程において、固体電解質層表面の余分な液状物質を吸収体にて拭き取った後、さらに、有機溶媒を含浸させた吸収体で固体電解質表面を拭うことを特徴とする請求項1～3のいずれか一項に記載の全固体リチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、気相法により形成された固体電解質層を有する全固体リチウム二次電池に関する。特に、安全性が高く、充放電サイクル特性に優れた薄膜型の全固体リチウム二次電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

リチウム二次電池は、長寿命・高効率・高容量であり、携帯電話、ノートパソコン、デジタルカメラなどの電源に利用されている。

【0003】

リチウム二次電池は、正極と負極の間で電解質層を介してリチウムイオンをやり取りすることによって、充放電が行なわれる。最近では、有機溶媒電解質に代えて不燃性の固体電解質を用いた全固体リチウム二次電池の研究開発が活発に行なわれており、正極、負極及び固体電解質層を気相法により形成した薄膜タイプのもも提案されている（例えば特許文献1、2を参照）。

20

【0004】

また、特許文献3には、金属リチウムのデンドライトの成長による電池の内部短絡を防止することを目的として、正極と負極の間に、金属リチウムと化学的に反応しイオン伝導性の低い層を形成し得る第1の固体電解質層と、負極側に、第1の固体電解質層とは異なる第2の固体電解質層とを介在させることが提案されている。

【0005】

【特許文献1】特開昭59 31570号公報

【特許文献2】特開平10 284130号公報

【特許文献3】特開2004 206942号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1、2に記載するようなスパッタリング法や真空蒸着法、CVD法などを用いて成膜した固体電解質層には、製造上ピンホールが生じることがある。そのため、このような固体電解質層を用いて全固体リチウム二次電池を構成した場合、正極、固体電解質層及び負極を積層した構造では、充放電の繰り返しのに伴い、このピンホールを通して金属リチウムのデンドライトが成長し、電池の内部短絡が発生する虞がある。特に、負極に金属リチウムを用いた場合に、デンドライトの発生・成長が起こり易い傾向が見られ、負極に金属リチウムを用いない場合であっても、高電流密度の充放電条件で充放電を繰り返し行なった場合などは、デンドライトの発生・成長が起こり易い。

40

【0007】

また、特許文献3に記載の2層構造の固体電解質層では、一方を金属リチウムと反応する固体電解質で構成しているため、金属リチウムとの反応が止まらず、固体電解質が分解してしまう問題がある。

【0008】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的の一つは、安全性が高く、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

50

## 【0009】

本発明の全固体リチウム二次電池は、正極、固体電解質層及び負極を積層した構造であり、前記固体電解質層が、気相法により形成されている。そして、この固体電解質層のピンホールに、金属リチウムと反応して金属リチウムを不活性化する液状物質が存在することを特徴とする。

## 【0010】

この構成によれば、固体電解質層に生じたピンホールを通して金属リチウムのデンドライトが成長したとしても、金属リチウムと上記液状物質とが反応して、金属リチウムを不活性化できるので、電池の内部短絡を確実に防止できる。そのため、安全性が高く、充放電サイクル特性に優れた全固体リチウム二次電池とすることができる。

10

## 【0011】

上記液状物質としては、例えば公知のイオン性液体を用いることができる。イオン性液体とは、カチオンとアニオンとから構成されるイオン分子のみから成る物質であり、常温において液体である。また、イオン性液体は、高いイオン伝導性を有しており、固体電解質層のピンホールにイオン性液体が存在することで、厚さ方向におけるリチウムイオン伝導度が向上し、電池の内部抵抗を下げることができ、電池の高出力化に寄与する。

## 【0012】

イオン性液体を構成するカチオンが、トリメチルプロピルアンモニウム (TMPA)、トリメチルメトキシメチルアンモニウム (TMMMA)、トリメチルフェニールアンモニウム (TMP hA)、1 エチル 3 メチルイミダゾリウム (EMI)、トリエチルスルフォニウム (TES) 及びブチルピリジニウム (BP) からなる群から選択される一種以上であり、イオン性液体を構成するアニオンが、トリフルオロメタンスルフォニルイミド (TFSI)、フルオロスルフォニルイミド (FSI)、トリフルオロスルフォニルアセチルイミド (TSAC)、クロロアルミネート ( $\text{AlCl}_4$ )、テトラフルオロボレート ( $\text{BF}_4$ )、フルオライド (F)、クロライド (Cl)、アイオダイド (I) 及びブロマイド (Br) からなる群から選択される一種以上であることが好ましい。特に、カチオンにはEMIなどのイミダゾリウム系を、アニオンにはClなどのハロゲン類をそれぞれ選択することが好ましい。

20

## 【0013】

上記固体電解質層は、リチウムイオン伝導度の高い硫化物系固体電解質で構成することが好ましく、特に、 $\text{Li}_2\text{S}$   $\text{P}_2\text{S}_5$ を含む硫化物系固体電解質が好適に利用できる。このような硫化物系固体電解質としては、 $\text{Li}_2\text{S}$ と $\text{P}_2\text{S}_5$ を主成分とする $\text{Li}_2\text{S}$   $\text{P}_2\text{S}_5$ 系固体電解質の他、 $\text{SiS}_2$ を含む $\text{Li}_2\text{S}$   $\text{P}_2\text{S}_5$   $\text{SiS}_2$ 系のものや、更に $\text{Al}_2\text{S}_3$ を含んだ $\text{Li}_2\text{S}$   $\text{P}_2\text{S}_5$   $\text{SiS}_2$   $\text{Al}_2\text{S}_3$ 系のもの、或いは $\text{P}_2\text{O}_5$ を含む $\text{Li}_2\text{S}$   $\text{P}_2\text{S}_5$   $\text{P}_2\text{O}_5$ 系のものが挙げられる。 $\text{Li}_2\text{S}$   $\text{P}_2\text{S}_5$ を含む硫化物系固体電解質は、負極材料に金属リチウム或いはリチウム合金を用いた場合であっても、安定した充放電特性を示す。その他、例えば $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、N で表されるオキシナイトライド系のものや、或いは負極材料に酸化物系の材料を用いる場合には、チタン酸ランタンリチウム ( $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ ) や、ナシコン型結晶構造を有するリチウムチタンリン酸複合塩 ( $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ ) 固体電解質を用いることができる。

30

## 【0014】

また、固体電解質層は、スパッタリング法、真空蒸着法、及びイオンプレーティング法といった物理的蒸着 (PVD) 法や、化学的蒸着 (CVD) 法といった気相法により得ることができる。このような成膜技術を用いて固体電解質層を薄膜状に形成することで、固体電解質層の厚さを $10\ \mu\text{m}$ 以下にすることが可能である。本発明において、固体電解質層の厚さは特に限定されないが、厚さを $10\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、固体電解質層に可撓性を持たせることができ、更に電池の薄型化を図ることができる。

40

## 【0015】

固体電解質層のピンホールに上記液状物質を存在させる一手段としては、形成した固体電解質層の表面に液状物質を塗布することが挙げられる。このように液状物質を塗布することで、液状物質がピンホールに浸入し、固体電解質層のピンホールを液状物質で埋めることができる。

50

## 【0016】

本発明の全固体リチウム二次電池は、正極、固体電解質層、負極を積層した構造のものであり、例えば、正極又は負極の一方の電極上に固体電解質層を形成した後、他方の電極を固体電解質層の上に配置することで得ることができる。本発明の全固体リチウム二次電池の製造方法の一例を概略的に述べると、正極又は負極の一方の電極を形成する工程、一方の電極上に固体電解質層を形成する工程、固体電解質層の上に他方の電極を形成する工程を備える。なお、固体電解質層の表面に液状物質を塗布した後、固体電解質層の上に気相法を用いて電極を形成する場合は、被膜を形成する対象（被処理物）となる固体電解質層を加熱しない、即ち電極の形成を室温、或いは被処理物を冷却した状態で行なうことが好ましい。

10

## 【0017】

ところで、固体電解質層の表面に余分な液状物質が残留する場合、その後の工程、例えば固体電解質層の上に電極を形成する工程において、固体電解質層と電極との密着性が低下するなど、電池の性能に影響を及ぼす可能性がある。したがって、本発明の全固体リチウム二次電池は、固体電解質層のピンホールにのみ液状物質を存在させることが好ましく、本発明の全固体リチウム二次電池の製造方法は、以下の工程を備えることが好ましい。

1. 気相法により固体電解質層を形成する電解質層形成工程
2. 前記固体電解質層の表面に金属リチウムと反応して金属リチウムを不活性化する液状物質を塗布して、固体電解質層のピンホールに液状物質を存在させる塗布工程
3. 塗布後、固体電解質層表面の余分な液状物質を除去する除去工程

20

## 【0018】

このような工程を経て得られた固体電解質層は、表面に余分な液状物質が残留することがなく、上記除去工程により、固体電解質層のピンホールにのみ液状物質を存在させることができる。また、上記除去工程において、固体電解質層が破壊されることがないように、余分な液状物質を除去する際には、有機繊維により構成される多孔物質といった吸収体を用いることが好ましい。具体的には、固体電解質層表面の余分な液状物質を前記した吸収体にて拭き取った後、さらに、有機溶媒を含浸させた吸収体にて固体電解質層表面を拭き取ることが挙げられる。このようにすれば、固体電解質層を破壊することなく、固体電解質層表面の余分な液状物質を確実に除去することができる。吸収体としては、固体電解質層表面を傷つけない程度に軟らかい素材からなる多孔物質、具体的には、天然或いは合成繊維からなる布やスポンジ、紙製のワイパーの他、市販の多孔フィルムや油吸収シートを用いることができる。

30

## 【0019】

有機溶媒は、イオン性液体といった液状物質を溶解させて液状物質の除去効果を高めるのに役立つ。ここで、有機溶媒には、固体電解質層が硫化物系固体電解質の場合は、ジエチルカーボネートなどのカーボネート系有機溶媒を使用することが好ましく、オキシナイトライド系固体電解質の場合は、イソプロピルアルコールなどのアルコール系有機溶媒や、アセトンなどのアセトン系有機溶媒を使用することが好ましい。有機溶媒は、乾燥させて水分を除去しておくことが好ましく、有機溶媒中の水分含有量を20ppm以下にすることが好ましい。有機溶媒の乾燥は、例えば市販の乾燥剤を用いたり、蒸留することにより達成できる。市販の無水アルコールや無水アセトンを用いてもよい。

40

## 【0020】

その他、上記正極の活物質としては、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、マンガン酸リチウム ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) 及びオリビン型鉄リン酸リチウム ( $\text{LiFePO}_4$ ) から選択される1種のリチウム金属酸化物や、酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ )、或いはこれらの混合物を用いることができる。その他、イオウ (S) や、硫化第二鉄 ( $\text{FeS}$ )、二硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ )、硫化リチウム ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 及び硫化チタニウム ( $\text{TiS}_2$ ) から選ばれる1種の硫化物や、或いはこれらの混合物を用いてもよい。中でも、リチウム金属酸化物、特に  $\text{LiCoO}_2$  は、電子伝導性に優れており、好適である。

## 【0021】

50

上記負極の活物質としては、金属リチウム(Li金属単体)又はリチウム合金(Liと添加元素からなるもの)の他、グラファイトなどの炭素(C)やシリコン(Si)、インジウム(In)、或いはチタン酸リチウム(Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)などの非晶質酸化物を用いることができる。中でも、金属リチウムやリチウム合金といったリチウムを含む材料、特に金属リチウムは、電池の高容量化、高電圧化の点で優位であり、好適である。また、金属リチウム又はリチウム合金を負極材料に用いた場合、集電機能を持たせられるため後述する集電体を省略することも可能である。前記リチウム合金の添加元素としては、アルミニウム(Al)、シリコン(Si)、錫(Sn)、ビスマス(Bi)、亜鉛(Zn)及びインジウム(In)などを用いることができる。

#### 【0022】

10

上記の正極又は負極には集電体を適宜設けてもよい。集電体にはリチウムと合金化しない金属を用いることが好ましい。正極の集電体としては、例えばアルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、これらの合金、及びステンレスが好適に利用できる。負極の集電体としては、例えば銅(Cu)、ニッケル(Ni)、鉄(Fe)、クロム(Cr)、及びこれらの合金が好適に利用できる。集電体には、これら金属の圧延箔や電解箔を用いる他、プラスチック基板上にこれら金属の蒸着膜を形成したものをを用いることができる。

#### 【発明の効果】

#### 【0023】

本発明の全固体リチウム二次電池は、固体電解質層に形成されたピンホールに金属リチウムと反応して金属リチウムを不活性化する液状物質が存在することで、電池の内部短絡を確実に防止することができ、安全性が高く、充放電サイクル特性に優れる。

20

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0024】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

#### 【0025】

全固体リチウム二次電池の基本構造は、正極、固体電解質層、負極を順に積層した構造である。ここで、本発明の最も特徴とするところは、固体電解質層のピンホールに、金属リチウムと反応して金属リチウムを不活性化する液状物質が存在することである。

#### 【0026】

#### [実施例1]

30

正極、固体電解質層、負極を積層した構造の本発明の全固体リチウム二次電池を作製し、充放電サイクル試験を実施した。基材、正極活物質、固体電解質、液状物質、及び負極活物質には、それぞれ以下の材料を用いた。

基材：ステンレス箔(直径10mm×厚さ10µm)

正極活物質：LiCoO<sub>2</sub>

固体電解質：Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系固体電解質(Li<sub>2</sub>S:P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>の組成比がモル比で4:1)

液状物質：EMI-Clイオン性液体

負極活物質：Li金属

#### 【0027】

#### <電池の作製手順>

40

ステンレス箔上に、レーザアブレーション法を用いてLiCoO<sub>2</sub>からなる厚さ1µmの正極活物質層を成膜した。ステンレス箔は正極集電体を兼ねており、これらを正極とした。

#### 【0028】

次に、この正極活物質層の上に、レーザアブレーション法を用いてLi<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>系固体電解質からなる厚さ1µmの固体電解質層を成膜した。形成後、グローブボックス内で、固体電解質層表面にEMI-Clイオン性液体を塗布し、塗布後、固体電解質層表面に残留した余分なイオン性液体を市販の紙製ワイパー(具体例、キムワイブ(登録商標))で拭き取り、さらに、十分に乾燥させたジエチルカーボネートを染み込ませた市販の紙製ワイパーで固体電解質層表面を軽く拭いて、表面のイオン性液体を完全に除去した。ジエチルカーボネートには、予め水分含有量を20ppm以下にしたものを使用した。また、固体電解質層表

50

面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、固体電解質層のピンホールにイオン性液体が存在していることが確認された。

【0029】

次いで、この固体電解質層の上に、真空蒸着法を用いてLi金属からなる厚さ1 $\mu$ mの負極活物質層を成膜し、これを負極とした。なお、負極活物質層の形成は、基材を加熱せずに行なった。

【0030】

最後に、この積層体をケースに収容して、コイン型の全固体リチウム二次電池を完成させた。この電池を試料1とし、同じものを10個作製した。

【0031】

比較として、固体電解質層表面に液状物質 (イオン性液体) を塗布しない以外は、試料1と同様にして、全固体リチウム二次電池を作製した。この電池を比較例1とし、同じものを10個作製した。また、固体電解質層形成後、固体電解質層表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、固体電解質層にはピンホールが存在していることが確認された。

【0032】

<電池の評価>

試料1及び比較例1の正負両電極にそれぞれリード端子を取り付け、試料1及び比較例1について、充電上限電圧：4.2V、放電下限電圧：3V、充放電電流：0.02mAの条件で、充電・放電を1サイクルとする充放電サイクル試験を実施した。

【0033】

その結果、試料1では、10個中全てが、正負両極間に短絡が生じることなく、100サイクル後も安定した充放電が可能であった。これに対し、比較例1では、10個中8個が、50サイクルまでに正負両極間の短絡が発生し、充放電動作を行なうことができなかった。

【0034】

[実施例2]

液状物質にEMI Fイオン性液体を用いた以外は、試料1と同様にして、全固体リチウム二次電池を作製した。この電池を試料2とし、同じものを10個作製した。試料2についても、上記の充放電サイクル試験を実施し、電池の評価を行った結果、試料2では、試料1と同様、10個中全てが、正負両極間に短絡が生じることなく、100サイクル後も安定した充放電が可能であった。

【0035】

このように、本発明の全固体リチウム二次電池は、高い安全性と優れた充放電サイクル特性を有することが確認できた。

【0036】

なお、本発明は、上述した実施の形態に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲で適宜変更することが可能である。例えば、固体電解質層を構成する材料を適宜変更したり、負極材料としてLi金属以外の材料を用いてもよい。

【産業上の利用可能性】

【0037】

本発明の全固体リチウム二次電池は、高い安全性と優れた充放電サイクル特性が要求されるリチウム電池に好適に利用することができる。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2008-053135(JP,A)  
特開2000-340257(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M10/05-10/0587