

(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2004-235155

(P2004-235155A)

(43) 公開日 平成16年8月19日(2004.8.19)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 B 1/06

H 0 1 B 1/06

A

4 G 0 6 2

C 0 1 B 35/10

C 0 1 B 35/10

Z

5 G 3 0 1

C 0 1 B 35/14

C 0 1 B 35/14

5 H 0 2 9

C 0 3 C 3/14

C 0 3 C 3/14

C 0 3 C 3/23

C 0 3 C 3/23

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-24681 (P2004-24681)

(22) 出願日 平成16年1月30日(2004.1.30)

(31) 優先権主張番号 2003-006288

(32) 優先日 平成15年1月30日(2003.1.30)

(33) 優先権主張国 韓国 (KR)

(71) 出願人 390019839

三星電子株式会社

大韓民国京畿道水原市靈通区梅灘洞 4 1 6

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄

(74) 代理人 100102912

弁理士 野上 敦

(74) 代理人 100110995

弁理士 奈良 泰男

(74) 代理人 100111464

弁理士 齋藤 悦子

(74) 代理人 100114649

弁理士 宇谷 勝幸

(74) 代理人 100124615

弁理士 藤井 敏史

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質、その製造方法及びそれを採用した電池

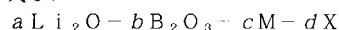
(57) 【要約】

【課題】 固体電解質、その製造方法及びそれを採用した電池を提供する。

【解決手段】 下記化学式 1 で表示される固体電解質：

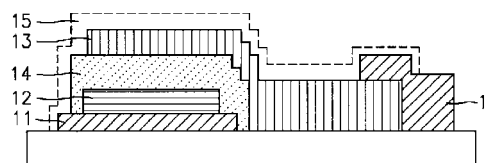
【化 1】

< 化学式 1 >



前記で、MはTiO₂、V₂O₅、WO₃及びTa₂O₅よりなる群から選択されたいずれか1つ以上であり、XはLiCl及びLi₂SO₄よりなる群から選択されるいずれか1つ以上であり、0.4 < a < 0.55、0.4 < b < 0.55、0.02 < c < 0.05、a + b + c = 1であり、0 < d < 0.2である。この固体電解質を採用すれば、充放電速度及びサイクル特性に優れて電極及び電解質界面の化学的安定性が大きく改善され、寿命特性が向上したリチウム電池または薄膜電池を製造できる。

【選択図】 図1



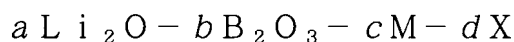
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記化学式 1 で表示される固体電解質：

【化 1】

<化学式 1>



前記で、M は TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Ta_2O_5 よりなる群から選択されたいずれか 1 つ以上であり、X は LiCl 及び Li_2SO_4 よりなる群から選択されるいずれか 1 つ以上であり、

10

$0.4 < a < 0.55$ 、 $0.4 < b < 0.55$ 、 $0.02 < c < 0.05$ 、 $a + b + c = 1$ であり、 $0 < d < 0.2$ である。

【請求項 2】

a は 0.45 ないし 0.52 であり、b は 0.45 ないし 0.52 であり、c は 0.03 ないし 0.04 であり、d は 0.001 ないし 0.15 であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体電解質。

【請求項 3】

(a) Li_2O 前駆体化合物； B_2O_3 ；並びに TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Ta_2O_5 よりなる群から選択されたいずれか 1 つ以上の化合物を混合し、ミリングする段階と、

20

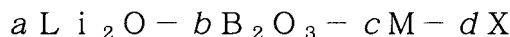
(b) 前記 Li_2O 前駆体化合物が Li_2O に熱分解されるように前記生成された粉末混合物を加熱する段階と、

(c) 均一な状態の熔融物を形成できるように前記生成された混合物を加熱する段階と、

(d) 前記熔融物を急冷させてガラス質固体電解質を得る段階と、を含む下記化学式 1 の固体電解質の製造方法：

【化 2】

<化学式 1>



30

前記で、M は TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Ta_2O_5 よりなる群から選択されたいずれか 1 つ以上であり、X は LiCl 及び Li_2SO_4 よりなる群から選択されるいずれか 1 つ以上であり、

$0.4 < a < 0.55$ 、 $0.4 < b < 0.55$ 、 $0.02 < c < 0.05$ 、 $a + b + c = 1$ であり、 $0 < d < 0.2$ である。

【請求項 4】

前記 (a) 段階の混合物に LiCl 及び Li_2SO_4 よりなる群から選択された 1 つ以上の化合物をさらに添加することを特徴とする請求項 3 に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 5】

前記 (b) 段階で Li_2O は 600 ないし 800 の温度で Li_2O 前駆体化合物から分解されることを特徴とする請求項 3 に記載の固体電解質の製造方法。

40

【請求項 6】

前記 (c) 段階で前記熔融物は 900 ないし 1500 の温度で得られることを特徴とする請求項 3 に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 7】

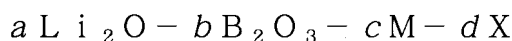
前記 (d) 段階で前記熔融物は 0 ないし 25 の温度で急冷されることを特徴とする請求項 3 に記載の固体電解質の製造方法。

【請求項 8】

下記化学式 1 で示す固体電解質を採用したことを特徴とするリチウム電池：

【化 3】

<化学式 1>



前記で、Mは TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Ta_2O_5 よりなる群から選択されたいずれか1つ以上であり、Xは LiCl 及び Li_2SO_4 よりなる群から選択されるいずれか1つ以上であり、

$0.4 < a < 0.55$ 、 $0.4 < b < 0.55$ 、 $0.02 < c < 0.05$ 、 $a + b + c = 1$ であり、 $0 < d < 0.2$ である。

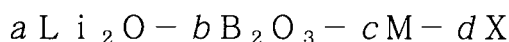
【請求項 9】

10

下記化学式 1 で示す固体電解質を採用したことを特徴とする薄膜電池：

【化 4】

<化学式 1>



前記で、Mは TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Ta_2O_5 よりなる群から選択されたいずれか1つ以上であり、Xは LiCl 及び Li_2SO_4 よりなる群から選択されるいずれか1つ以上であり、

$0.4 < a < 0.55$ 、 $0.4 < b < 0.55$ 、 $0.02 < c < 0.05$ 、 $a + b + c = 1$ であり、 $0 < d < 0.2$ である。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は固体電解質、その製造方法及びそれを採用した電池に係り、より具体的にはイオン伝導特性及び電気化学的安定性が改善された固体電解質、その製造方法及びそれを採用したりチウム電池または薄膜電池に関する。

【背景技術】

【0002】

コンピュータ技術及び移動通信の飛躍的な発展から始まった情報革命により情報機器のデジタル化、小型化、マルチメディア化が急速に進められている。代表的な携帯用情報機器であるノート型パソコン、PDA (Personal Digital Assistant)、移動通信端末機のエネルギー源として軽いながらもエネルギー密度が大きいリチウムイオン電池が市場を主導しつつある。

30

【0003】

電子機器の小型化がさらに進められる場合、2次電池がシステムの大きさを決定するようになるが、このようなシステムの代表的な例としてCMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor)、スマートICカード、マイクロセンサー、マイクロボットなどがある。半導体工程とMEMS (Micro Electro Mechanical System) 技術の発展から予測する時、薄膜電池は次世代の小型システムにおいてエネルギー源として使われると期待されている。

40

【0004】

図1は、従来技術による薄膜電池の構造を概略的に示したものである。これを参照すれば、薄膜電池は基本的に集電体11上にカソード12、電解質14及びアノード13が薄膜状に順次積層された構造を具備しており、全体的に約 $10 \mu\text{m}$ の厚さに製造されることによって次のような利点を有している。

【0005】

すなわち、薄膜状に蒸着してカソード近くにアノードを配置することによって電流密度が高く、電池効率特性に優れている。また薄膜で形成するために、イオン間の移動距離が縮まってイオンの移動がさらに容易かつ速くなるために反応物質の含量を大きく減らしうる。また、このような薄膜電池は特別な目的に符合するように任意の形態及び大きさに容

50

易に製作できて、超小型電子素子、MEMS素子及び超小型センサーを駆動させる主電源として非常に望ましい。

【0006】

薄膜電池は、特に半導体の製造工程と同じ方法によって製造されるために、半導体チップ上に電子回路と共に実装されることができ、これをバックアップ電源とするCMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) メモリチップを具現できる。また、電子機器の不用空間を最小化させて空間利用効率を極大化させることができ、適切な設計及びエッチング工程を通じて直列及び並列連結することによって多様な電圧及び容量を有する電池に具現できて利用範囲が非常に広範囲である。

10

【0007】

薄膜電池は既存のリチウムイオン電池とは違って完全な固相の Li^+ イオン伝導体(電解質)が必要であるが、大気中での安定性を考慮した時、 LiSiCON 系、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 - \text{Li}_3\text{PO}_4$ 固溶体、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 系、 LiPON (Lithium phosphorus oxynitride) などが適した電解質材料となっている。

【0008】

Li^+ イオン伝導度に優れた結晶質固体電解質が報告されているが、結晶構造が複雑な無機化合物系の場合、薄膜に蒸着された状態では一般的に非晶質の性質を有し、これを結晶化させるためには高温の熱処理が必要なので実際に薄膜電池に適用し難い点がある。

20

【0009】

これに比べて、非晶質状態で高い等方性の伝導度を示すガラス質電解質は、結晶質電解質に比べて薄膜状に製作するのがはるかに容易であり、組成によってイオン伝導度が連続的に変わるために蒸着時に膜組成の調節が自由な利点がある。また、薄膜電池は電極間の距離が数 μm ほどと小さく、 10^{-7} S/cm 程の低いイオン伝導度でも電池形成が可能なので、比較的低いイオン伝導度を示すガラス質固体電解質の問題点が解消できる。

【0010】

現在最も大きく注目されている薄膜電池用固体電解質は、ベイツらが発表した LiPON である(特許文献1参照)。 LiPON は高周波スパッタ法で Li_3PO_4 ターゲットを窒素雰囲気中でスパッタリングすることによって常温で $2(\pm 1) \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ の高いイオン伝導度を示し、特に陽極または陰極と非常に安定した界面を形成するために作動中の電池の劣化が非常に少なく、薄膜電池用固体電解質が有すべき大部分の条件を満たすと報告された。しかし、前記 LiPON 薄膜の特性は、薄膜形成時の工程変数に大きく依存して再現性に劣るという短所があって量産がむずかしい(非特許文献1参照)。

30

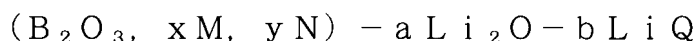
【0011】

一方、特許文献2には下記化学式2で表示される固体電解質を開示している。

【0012】

【化1】

<化学式2>



40

【0013】

前記で、Mは Al_2O_3 、 V_2O_5 、 P_2O_5 、 As_2O_5 及び As_2O_3 で構成される群から選択され、Nは SiO_2 及び GeO_2 で構成される群から選択され、QはF、Cl、Br、S、 SO_4 、 MoO_4 、 WO_4 、N、 PO_4 で構成される群から選択され、 $0 < x \leq 0.35$ 、 $0 < y \leq 0.8$ 、 $0 < a \leq 0.2$ 、 $b \leq 2a$ である。

【0014】

しかし、前記化学式2の固体電解質は100 以上の高温でのみ伝導特性が良好であり、電池の作動温度が常温である場合、これを採用した電池は電池特性が不良になる問題がある。

50

【0015】

したがって、21世紀を主導する超小型システムのエネルギー源である薄膜電池の開発のためには、常温でイオン伝導度が高く、LiPONに代わる新しいガラス質固体電解質の開発が要求される。

【特許文献1】米国特許第5338625号明細書(John B. Bates et al., Thin film battery and method for making same)

【特許文献2】米国特許第4184015号明細書

【非特許文献1】P. Birke et al., Materials for thin film batteries for application in silicon technology, Solid State Ionics 93 (1997) 1~15) 10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

本発明が解決しようとする第1の技術的課題は、充放電速度、出力及びサイクル寿命が向上した高容量電池を具現できる高イオン伝導度の酸化物系ガラス質固体電解質及びその製造方法を提供することである。

【0017】

本発明が解決しようとする第2の技術的課題は、前記固体電解質を採用したリチウム電池及び薄膜電池を提供することである。 20

【課題を解決するための手段】

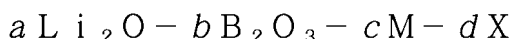
【0018】

前記第1の技術的課題を達成するために本発明は、下記化学式1の固体電解質を提供する。

【0019】

【化2】

<化学式1>



30

【0020】

前記で、MはTiO₂、V₂O₅、WO₃及びTa₂O₅よりなる群から選択されたいずれか1つ以上であり、XはLiCl及びLi₂SO₄よりなる群から選択されるいずれか1つ以上であり、0.4 < a < 0.55、0.4 < b < 0.55、0.02 < c < 0.05、a + b + c = 1であり、0 ≤ d < 0.2である。

【0021】

望ましくは、aは0.45ないし0.52であり、bは0.45ないし0.52であり、cは0.03ないし0.04であり、dは0.001ないし0.15であることが望ましい。

【0022】

本発明の他の目的を達成するために、(a) Li₂O前駆体化合物；B₂O₃；並びにTiO₂、V₂O₅、WO₃及びTa₂O₅よりなる群から選択されたいずれか1つ以上の化合物を混合し、ミリングする段階と、(b) 前記前駆体化合物がLi₂Oに熱分解されるように前記生成された粉末混合物を加熱する段階と、(c) 均一な状態の熔融物を形成できるように前記生成された混合物を加熱する段階と、(d) 前記熔融物を急冷させてガラス質固体電解質を得る段階と、を含む前記化学式1の固体電解質の製造方法を提供する。 40

【0023】

前記(b)段階の前記前駆体化合物は600ないし800の温度でLi₂Oに分解され、前記(c)段階の前記熔融物は900ないし1500の温度で得られ、前記(d) 50

段階の前記溶融物は 0 ないし 25 の温度で急冷される。

【0024】

前記製造方法で、(a) 段階の混合物に LiCl 及び Li_2SO_4 よりなる群から選択された 1 つ以上の化合物をさらに混合できる。

【0025】

前記 (a) 段階の混合物に混合される LiCl 及び Li_2SO_4 よりなる群から選択された 1 つ以上の化合物の含量は、段階 (a) の粉末混合物 100 モル% 基準に 0 ないし 20 モル% が望ましく、より望ましくは 0.1 ないし 15 モル% である。

【0026】

本発明のさらに他の目的を達成するために、前記化学式 1 で示す固体電解質を採用したことを特徴とするリチウム電池を提供する。 10

【0027】

また、前記化学式 1 で示す固体電解質を採用したことを特徴とする薄膜電池を提供する。

【発明の効果】

【0028】

本発明の固体電解質は優秀なリチウムイオン伝導度を示し、リチウム塩を添加することによってイオン伝導特性を大きく向上させうる。したがって、この固体電解質を採用すれば、充放電速度及びサイクル特性に優れて電極及び電解質界面の化学的安定性が大きく改善され、寿命特性が向上したリチウム電池または薄膜電池を製造できる。 20

【発明を実施するための最良の形態】

【0029】

以下、本発明の固体電解質について詳細に説明する。

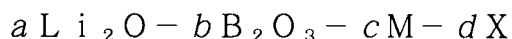
【0030】

本発明の固体電解質は下記化学式 1 で表示される。

【0031】

【化 3】

<化学式 1>



30

【0032】

前記で、M は TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Ta_2O_5 よりなる群から選択されたいずれか 1 つ以上であり、X は LiCl 及び Li_2SO_4 よりなる群から選択されるいずれか 1 つ以上であり、 $0.4 < a < 0.55$ 、 $0.4 < b < 0.55$ 、 $0.02 < c < 0.05$ 、 $a + b + c = 1$ であり、 $0 < d < 0.2$ である。

【0033】

一般的に網目形成剤は単独でガラスを形成できる物質であって、シリコン (Si)、リン (P)、ホウ素 (B)、ゲルマニウム (Ge)、ヒ素 (As) などの酸化物またはカルコゲン化合物の化合物である。ガラス相は前記網目形成剤イオンを含む酸素多面体が鎖構造に繋がっている状態である。ガラス相では結晶質状態とは違って共有結合角と結合長さなどが変わり、ガラス相での強い共有結合特性によりイオン伝導度が低く現れる。 40

【0034】

網目修飾剤は強いイオン結合特性を有する物質であって、これらは単独でガラス相を形成しないが、網目形成剤と共に使用する場合、網目形成剤内の 2 つの陽イオンと酸素間の結合を切断しながら前記 2 つの陽イオンとイオン結合することによって網目形成剤の構造的な変化を引き起こす。この時、網目修飾剤の量が増加するにつれて 2 つの隣接した陰イオン間の距離は縮まって電位障壁の深さを浅くする効果をもたらすため、網目修飾剤の添加はイオン伝導面で有利である。

【0035】

本発明の固体電解質は網目形成剤として B_2O_3 、網目修飾剤として Li_2O 、及び L 50

i^+ のイオン伝導度を向上させるための酸化物として TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Ta_2O_5 よりなる群から選択された 1 つ以上を必須に含んでいる。

【0036】

本発明では網目形成剤として B_2O_3 を使用し、ここに網目修飾剤である Li_2O を添加すれば非架橋酸素 (NBO: Non-Bridging Oxygen) が 2 つ生じる。この時、2 つの Li^+ イオンは電気的中性条件を満たすために非架橋酸素の近くに位置する。このような過程は B_2O_3 多面体の連結性を弱め、粘度及びガラス遷移温度の低下をもたらす。

【0037】

イオン伝導の側面では Li_2O 添加によるガラス構造変化はさらに重要である。網目修飾剤イオンは、共有結合で網目を構成するイオンに比べて移動度が非常に大きいために大部分の伝導は網目修飾剤イオンにより引き起こされる。 Li^+ イオンの移動度及び局所的な中性条件を共に考慮すれば、電場を印加した時の Li^+ イオンの移動は非架橋酸素間をホッピングすると解釈できる。したがって、ガラス質固体電解質のイオン伝導度を向上させるためには電荷輸送体の濃度増加及び伝導のための活性化エネルギーの減少が必須である。

【0038】

網目修飾剤である Li_2O を添加すれば、添加量に比べて非常に大きい値の伝導度増加を観察できる。これについての一例は後述する実施例の表 1 から分かる。これは Li_2O が伝導のための Li^+ イオンを提供するだけでなく、連結性の強い共有結合のガラス網目が Li 修飾剤により多く破壊されたからであると解釈できる。伝導のための活性化エネルギーは、 Li^+ イオンが非架橋酸素間を移動する時のガラス網目のギャップの大きさにより決定されるひずみエネルギー項と、陽イオンと陰イオンとで構成されたガラス網目を Li^+ イオンが通過する時に発生する静電的引力及び斥力により決定される静電的エネルギー項との和である。

【0039】

したがって、 Li^+ イオンのイオン伝導度を向上させるためにガラス網目の空間的及び静電的構造を調節することが最も重要である。本発明では TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Ta_2O_5 などの他の酸化物を添加して Li^+ イオンの伝導度を向上させる。

【0040】

$Li_2O - B_2O_3$ 系の固体電解質に TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Ta_2O_5 などの他の酸化物を添加すれば、ガラス網目の構造をさらに開放的な状態にして活性化エネルギーを減らすことができ、イオン伝導度が向上する。

【0041】

より具体的に、本発明において $Li_2O - B_2O_3$ 系固体電解質に TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Ta_2O_5 のような第 3 の酸化物を添加する理由は、ガラス構造をさらにイオン伝導が容易になる方向に改質させるところにある。第 3 の酸化物を添加してガラス網目の構造を変化させることは、イオンの電荷 Z をイオン半径 r で割ったイオンポテンシャル (Z/r) で理解できる。第 3 の酸化物のない純粋なガラス網目は、共有結合された多面体の無秩序な配列で釣り合っている。しかし、第 3 の酸化物のイオンポテンシャルが増加するほど、周囲のイオンに静電的な影響を大きく及ぼすことを意味するので、ガラス網目の均衡を多く乱す。したがって、ガラス網目構造の変形も大きく生じる。

【0042】

本発明の固体電解質は、 $Li_2O - B_2O_3$ 系の固体電解質に第 3 の添加物として TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Ta_2O_5 よりなる群から選択される 1 つ以上が添加されて構成される。追加でリチウム塩である $LiCl$ 及び Li_2SO_4 で構成される群から選択された 1 つ以上の化合物が添加されうる。

【0043】

前記化学式 1 で $0.4 < a < 0.55$ 、 $0.4 < b < 0.55$ 、 $0.02 < c < 0.05$ 、 $a + b + c = 1$ であり、 $0 < d < 0.2$ である。

10

20

30

40

50

【0044】

望ましくは、 a は0.45ないし0.52であり、 b は0.45ないし0.52であり、 c は0.03ないし0.04であり、 d は0.001ないし0.15である。

【0045】

前記固体電解質で Li_2O のモル比 a が0.4以下であれば移動可能なリチウムイオンの濃度があまり低くてイオン伝導度が非常に低い値(10^{-7} S/cm 以下)を示し、0.55以上であればガラス構造が過度に破壊されてガラスの相分離が起きる。また、部分結晶化または完全結晶化が進んでガラス相を形成できない問題点がある。

【0046】

また、 B_2O_3 のモル比 b 値が0.4以下であれば、ガラス相をなす B_2O_3 の量が少なくて前記固体電解質はガラス相を形成できない問題点があり、0.55以上であればイオン伝導に寄与する $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ の量が少なくなってイオン伝導度が低下する。 10

【0047】

また、第3の化合物形態に添加されるM酸化物は TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Ta_2O_5 のうち少なくとも1つであり、前記固体電解質でモル比 c が0.02以下であれば添加物の添加効果が微小であり、0.05以上であれば結晶化が発生する。これは本発明の添加物である TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 、 Ta_2O_5 の場合、イオンポテンシャルが大きいからである。

【0048】

また、前記固体電解質にリチウム塩が添加され、リチウム塩の添加により固体電解質のイオン伝導度は向上する。この時、前記固体電解質で追加で添加されるリチウム塩のモル比 d が0.2以上であればガラス構造が過度に破壊されてガラスの相分離が起き、添加したリチウム塩自体の凝集現象が発生して部分結晶化または完全結晶化が進んでガラス相を形成できない問題点がある。 20

【0049】

以下、本発明の固体電解質の製造方法について詳細に説明する。本発明の固体電解質は (a) Li_2O の前駆体化合物； B_2O_3 ；並びに TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Ta_2O_5 よりなる群から選択されたいずれか1つ以上の化合物を混合し、ミリングする段階、 (b) 前記 Li_2O 前駆体化合物が Li_2O に熱分解されるように前記生成された粉末混合物を加熱する段階、 (c) 均一な状態の熔融物を形成できるように前記生成された混合物を加熱する段階及び (d) 前記熔融物を急冷させてガラス質固体電解質を得る段階、を含む方法で製造される。 30

【0050】

Li_2O は常温で不安定なので、原料物質として常温で安定した Li_2CO_3 を使用する。粉末状の Li_2CO_3 、 B_2O_3 と TiO_2 、 V_2O_5 、 WO_3 及び Ta_2O_5 で構成される群から選択されたいずれか1つ以上の化合物を称量して混合し、ボールミリングする。前記(a)段階で Li^+ の伝導度向上のために粉末状の LiCl 及び Li_2SO_4 よりなる群から選択された1つ以上の化合物を追加で混合してボールミリングしうる。

【0051】

前記(b)段階の前記 Li_2CO_3 は600ないし800の温度で分解される。前記 Li_2CO_3 を600~800で30分ないし1時間30分間加熱して熱分解する。この時、 Li_2CO_3 から CO_2 が除去される。 40

【0052】

前記(c)段階で前記熔融物は900ないし1500の温度で得られる。段階(b)で得た混合物を900~1500で徐々に昇温して熔融物を生成する。徐々に昇温しながらガラスの形成を確認する方法により熔融物が生成される最低温度を探す。この時、熔融物を過度に高温で生成する場合、熔融物内のリチウム成分の揮発による組成変化を誘発する恐れがあるので、なるべく低温で熔融物を生成する。

【0053】

前記形成された熔融物を急速冷却して本発明のガラス質固体電解質を得られるが、前記 50

(d) 段階で前記溶融物を 0 ないし 25 の温度で急冷させることが望ましい。

【0054】

次いで、本発明による固体電解質を採用したリチウム電池及び薄膜電池について説明する。

【0055】

従来のリチウム電池の構造内に本発明の固体電解質を採用すれば本発明のリチウム電池を得られる。

【0056】

さて、本発明の固体電解質を採用したリチウム電池の製造方法を説明する。

【0057】

まず、カソード集電体上に活物質組成物としてバナジウム酸化物 (V_2O_5)、リチウム - マンガン酸化物 ($LiMn_2O_4$)、リチウム - コバルト酸化物 ($LiCoO_2$)、リチウム - ニッケル酸化物 ($LiNiO_2$) などをコーティング及び乾燥してカソード活物質層を形成する。その結果、カソード活物質層を含むカソードを製造する。これと別途にアノード活物質であるリチウム金属やリチウム合金、グラファイトなどをアノード集電体上にロールプレッシングしてアノード活物質層を形成する。その結果、アノード活物質層を含むアノードを製造する。前記カソードとアノード間に前記本発明の固体電解質を介在した後、真空条件下でシーリングしてリチウム二次電池を得られる。

【0058】

従来の薄膜電池の構造内に本発明の固体電解質を採用することによって本発明の薄膜電池を得られる。

【0059】

では、本発明の固体電解質を採用した薄膜電池の製造方法を図 1 を参照して説明する。

【0060】

まず、集電体 11 上に V_2O_5 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ などのカソード 12 活物質を真空蒸着して薄膜状のカソード 12 を形成する。前記カソード 12 上に前記本発明の固体電解質を真空蒸着して固体電解質層 14 を形成する。最後に、リチウム金属やリチウム合金、またはシリコン合金、錫合金などのアノード活物質を熱蒸着法またはスパッタ法で蒸着してアノード 13 を形成することによって薄膜電池を得られる。前記薄膜電池上に保護層 15 が形成されていることもある。

【実施例】

【0061】

以下、本発明を下記実施例をあげて詳細に説明するが、本発明が下記実施例だけに限定されることではない。

【0062】

実施例 1 ないし 4 及び比較例 1 及び 2

Li_2O の前駆体として常温で安定した Li_2CO_3 と B_2O_3 及び TiO_2 を下記の表 1 のガラス組成によって称量した後、エタノールを使用して 20 時間ボールミリングした。その後、加熱板で攪拌しながら乾燥した。

【0063】

製造された粉末混合物を白金るつぼ (50 cc) に充填した後、図 2 のような昇温プロフィールによって加熱した。この時、 Li_2CO_3 の分解によって 700 で 1 時間混合物の温度が維持された。その後、900 ~ 1500 の温度まで温度を約 100 程度ずつ高めながら溶融物の形成を確認する方法により、溶融物が生成される最低温度を探した。この時、溶融物を過度に高温で生成する場合、ガラス内のリチウム成分の揮発による組成変化を誘発する恐れがあるので、なるべく低温でガラス物を生成した。

【0064】

ガラス物の透明度及び粘度が十分であると判断されれば、エレベーターボックス炉 (elevator box furnace; 炉底昇降炉) からるつぼを急いで取り出して直方体状のステンレスモールドに注いだ。このような方法でガラスを形成する場合、溶融

10

20

30

40

50

物がエレベーターから降りてモールドイングされるのにかかる時間は約 5 ～ 7 秒であった。ステンレスの放熱特性を考慮すれば十分に速く急冷されたと見がたい。したがって、一部の溶融物の場合、急冷速度が不十分で結晶化が起きた。このような場合、ステンレスモールドを使用せずに溶融物をるつぼのままで水中に取り入れる方式を使用してガラスの形成のための急冷速度を高めた。

【 0 0 6 5 】

ガラスの急冷後、ガラスの透明度を観察してガラスの相分離が起きたかどうかを確認した。相分離が起きていない透明なガラスを厚さ 1 mm 程度の板に加工した後、# 3 0 0 0 以下の紙やすりで表面を研磨した。銀ペーストを試片の両側にスクリーンプリントして円形の電極を形成した後、1 0 0 の乾燥器で 2 時間乾燥して電池試片を得た。

10

【 0 0 6 6 】

製造された電池試片は S I 1 2 6 0 インピダンス / ゲイン - 相分析機 (M o d e l N o . S I 1 2 6 0 , S o l a r t r o n , I n c . , F a r n b o r o u g h , U . K .) で複素インピダンスを測定し、インピダンス半円の大きさからガラス板のイオン伝導度を測定した。ガラスの結晶化程度を調べるために X 線回折分析を実施した。

【 0 0 6 7 】

実施例及び比較例の各固体電解質の Li_2O 、 B_2O_3 、 TiO_2 含量によるイオン伝導度は下記表 1 に整理されている。

【 0 0 6 8 】

【表 1】

20

	組成 (モル%)			イオン伝導度 (S/cm)
	Li_2O	B_2O_3	TiO_2	
比較例 1	4 0	5 5	5	5.2×10^{-8}
実施例 1	4 5	5 2	3	2.6×10^{-7}
実施例 2	4 8	4 9	3	3.7×10^{-7}
実施例 3	5 0	4 7	3	1.3×10^{-6}
実施例 4	5 2	4 5	3	1.0×10^{-6}
比較例 2	5 5	4 0	5	結晶化

【 0 0 6 9 】

30

表 1 を参照すれば、実施例 1 ないし 4 の固体電解質は Li_2O の含量が増加するほどイオン伝導度が増加し、 $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ (5 0 / 4 7 / 3) の組成で最も高いイオン伝導度である約 $1.3 \times 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$ の伝導度を示した。この時、全体組成範囲で TiO_2 の添加量が 5 モル% 以上であれば透明なガラス相を得られず、X 線回折分析結果、 TiO_2 結晶相が確認された。

【 0 0 7 0 】

実施例 5 ないし 7 及び比較例 3 及び 4

原料物質として TiO_2 の代りに V_2O_5 を使用したことを除いては実施例 1 と同じ方法でガラス質固体電解質を製造した。この時の組成によるガラス質固体電解質のイオン伝導度変化を表 2 に示した。

40

【 0 0 7 1 】

【表 2】

	組成 (モル%)			イオン伝導度 (S/cm)
	Li_2O	B_2O_3	V_2O_5	
比較例 3	4 0	5 5	5	1.5×10^{-9}
実施例 5	4 2	5 5	3	1.0×10^{-7}
実施例 6	4 5	5 2	3	1.7×10^{-7}
実施例 7	4 7	5 0	3	1.1×10^{-6}
比較例 4	5 5	4 0	5	結晶化

50

【0072】

表2を参照すれば、実施例5ないし実施例7の固体電解質は Li_2O の含量が増加するほどイオン伝導度が増加し、 $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$ (47 / 50 / 3)の組成で最も高いイオン伝導度である約 $1.1 \times 10^{-6} \text{ S / cm}$ の伝導度を示した。この時、 V_2O_5 が8モル%添加されるまでは部分的にガラス相を得られたが、イオン伝導度は非常に低い値を示した。

【0073】

実施例8ないし10及び比較例5及び6

原料物質として TiO_2 の代りに WO_3 を使用したことを除いては実施例1と同じ方法でガラス質固体電解質を製造した。この時の組成によるガラス質固体電解質のイオン伝導度変化を表3に示した。

【0074】

【表3】

	組成 (モル%)			イオン伝導度 (S / cm)
	Li_2O	B_2O_3	WO_3	
比較例5	40	55	5	結晶化
実施例8	42	55	3	2.8×10^{-7}
実施例9	47	50	3	5.2×10^{-7}
実施例10	50	47	3	1.5×10^{-7}
比較例6	55	42	3	4.0×10^{-9}

【0075】

表3を参照すれば、実施例9の固体電解質は $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{WO}_3$ (47 / 50 / 3)の組成でそれぞれ最も高いイオン伝導度である約 $5.2 \times 10^{-7} \text{ S / cm}$ のイオン伝導度を示した。

【0076】

実施例11

固体電解質のイオン伝導度をさらに向上させるために実施例3、実施例7及び実施例9の組成にリチウム塩として Li_2SO_4 を追加で添加した。すなわち、 $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ (50 / 47 / 3)、 $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$ (47 / 50 / 3)及び $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{WO}_3$ (47 / 50 / 3)それぞれの組成物100モル%に対してリチウム塩である Li_2SO_4 を5モル%及び15モル%添加して実施例1と同じ方法でガラス質固体電解質を製造した。 Li_2SO_4 添加によるイオン伝導度の変化を図3Aないし図3Cに示した。図3Aは $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ (50 / 47 / 3)、図3Bは $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$ (47 / 50 / 3)及び図3Cは $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{WO}_3$ (47 / 50 / 3)に対する Li_2SO_4 追加量によるイオン伝導度の変化を示したものである。

【0077】

図3Aないし図3Cを参照すれば、前記固体電解質はリチウム塩、 Li_2SO_4 添加によりイオン伝導度がさらに増加した。 $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ (50 / 47 / 3)に Li_2SO_4 が15モル%添加される時、最大約 $5.2 \times 10^{-6} \text{ S / cm}$ の高いイオン伝導度を示した。

【0078】

以上本発明によれば、従来ガラス質固体電解質材料に比べてイオン伝導度特性が大きく向上した新しいガラス質固体電解質を得られる。

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明の固体電解質を使用すれば、寿命特性が向上したリチウム電池または薄膜電池の製造が可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 0 】

【図 1】 通常的な薄膜電池の概略的な構造を示す構造図である。

【図 2】 本発明のガラス質電解質形成のための昇温プロファイルである。

【図 3 A】 本発明の実施例 1 1 によって製造された、 $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$ (50 / 47 / 3) にリチウム塩が添加されたガラス質固体電解質のイオン伝導度を示したグラフである。

【図 3 B】 本発明の実施例 1 1 によって製造された、 $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{V}_2\text{O}_5$ (47 / 50 / 3) にリチウム塩が添加されたガラス質固体電解質のイオン伝導度を示したグラフである。

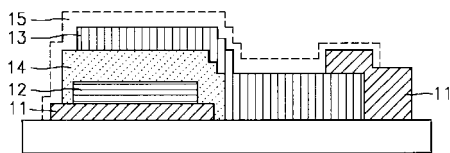
【図 3 C】 本発明の実施例 1 1 によって製造された、 $\text{Li}_2\text{O} / \text{B}_2\text{O}_3 / \text{WO}_3$ (47 / 50 / 3) にリチウム塩が添加されたガラス質固体電解質のイオン伝導度を示したグラフである。

【符号の説明】

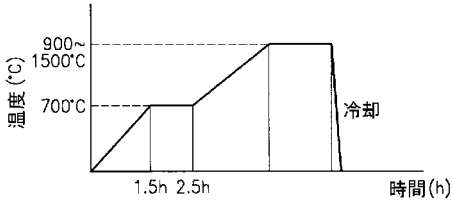
【 0 0 8 1 】

- 1 1 集電体、
- 1 2 カソード、
- 1 3 アノード、
- 1 4 固体電解質、
- 1 5 保護層。

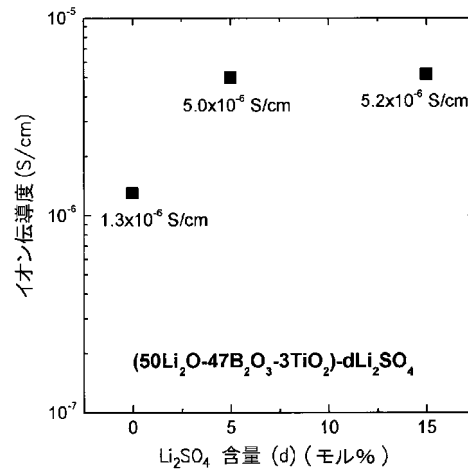
【 図 1 】



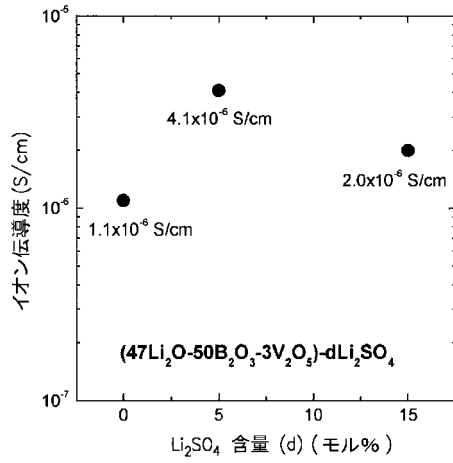
【 図 2 】



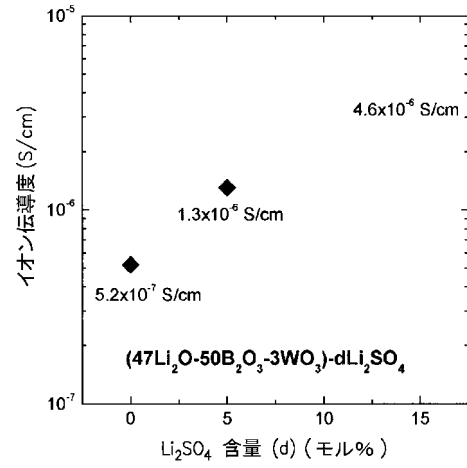
【 図 3 A 】



【図 3 B】



【図 3 C】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード(参考)
C 0 3 C 4/14	C 0 3 C 4/14	
H 0 1 B 13/00	H 0 1 B 13/00	Z
H 0 1 M 10/36	H 0 1 M 10/36	A

(72)発明者 朴 永 信
大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞 9 5 7 - 6 番地 清明マウル 3 団地アパート 3 2 7 棟 1 0 3 号

(72)発明者 李 鐘 欣
大韓民国京畿道果川市別陽洞 6 番地 住公 5 団地アパート 5 0 1 棟 1 1 0 6 号

(72)発明者 陳 瑛 究
大韓民国京畿道水原市靈通区靈通洞 9 6 4 - 5 番地 シンナムシル住公 5 団地アパート 5 0 4 棟 5 0 1 号

(72)発明者 李 錫 守
大韓民国京畿道龍仁市器興邑農書里山 1 4 - 1 番地 三星綜合技術院内

F ターム(参考) 4G062 AA18 BB08 CC04 CC10 DA01 DB01 DC05 DC06 DD01 DE01
DF01 EA05 EA06 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01
FB01 FB02 FB03 FC01 FD01 FE01 FF01 FF02 FF03 FG01
FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01 GB01 GB02 GB03 GB04 GC01
GD01 GD02 GD03 GE01 HH01 HH03 HH05 HH07 HH08 HH09
HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ06 JJ07
JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM17 MM40 NN25
5G301 CA02 CA08 CA16 CA25 CA30 CD01
5H029 AJ03 AJ05 AJ06 AK02 AK03 AL12 AM12 BJ04 BJ12 CJ02
CJ24 DJ18 HJ02