

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5122063号
(P5122063)

(45) 発行日 平成25年1月16日 (2013. 1. 16)

(24) 登録日 平成24年11月2日 (2012. 11. 2)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/056 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 O 5
HO 1 M 10/052 (2010. 01)	HO 1 M 10/00 1 O 2
HO 1 M 4/62 (2006. 01)	HO 1 M 4/62 Z
HO 1 M 4/13 (2010. 01)	HO 1 M 4/02 1 O 1
HO 1 M 14/00 (2006. 01)	HO 1 M 14/00 P
請求項の数 18 (全 25 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2004-350173 (P2004-350173)	(73) 特許権者	000128784
(22) 出願日	平成16年12月2日 (2004. 12. 2)		株式会社オハラ
(65) 公開番号	特開2006-86102 (P2006-86102A)		神奈川県相模原市中央区小山 1 丁目 1 5 番 3 O 号
(43) 公開日	平成18年3月30日 (2006. 3. 30)	(74) 代理人	100106002
審査請求日	平成19年7月17日 (2007. 7. 17)		弁理士 正林 真之
(31) 優先権主張番号	特願2004-237519 (P2004-237519)	(74) 代理人	100120891
(32) 優先日	平成16年8月17日 (2004. 8. 17)		弁理士 林 一好
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100131705
			弁理士 新山 雄一
		(72) 発明者	印田 靖
			神奈川県相模原市小山 1 丁目 1 5 番 3 O 号
			株式会社オハラ内
		審査官	松嶋 秀忠
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池および固体電解質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体と、無機または有機系の L i 塩を添加した有機系ポリマーとを含有し、電解液を含まず、前記有機系ポリマーはポリエチレンオキサイドとその他の有機系ポリマーとの共重合体、架橋構造体、または混合物のいずれかであることを特徴とする固体電解質であって、

前記その他の有機系ポリマーは、ポリプロピレンオキサイド、ポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリレート、グリシジルエーテル、及びポリメタクリレート

を構成単位として有する重合体から選ばれる 1 種以上である固体電解質。

【請求項 2】

厚さが 2 0 μ m を超え 6 0 μ m 以下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】

リチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体は、 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のイオン伝導度を有し、平均粒径が 9 μ m 以下であり、固体電解質中に 5 0 ~ 9 5 質量% 含有されることを特徴とする請求項 1 または 2 のいずれかに記載の固体電解質。

【請求項 4】

リチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体は、主結晶相が $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x$

$Ti_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の固体電解質。

【請求項5】

リチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体は、mol%表示で、

Li_2O : 12~18%、および

$Al_2O_3 + Ga_2O_3$: 5~10%、および

$TiO_2 + GeO_2$: 35~45%、および

SiO_2 : 1~10%、および

P_2O_5 : 30~40%

の各成分を含有することを特徴とする請求項1から4のいずれかに記載の固体電解質。

10

【請求項6】

リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体と、無機または有機系のLi塩を添加した有機系ポリマーとを含有し、電解液を含まず、前記有機系ポリマーはポリエチレンオキサイドとその他の有機系ポリマーとの共重合体、架橋構造体、または混合物のいずれかであることを特徴とする固体電解質であって、

前記その他の有機系ポリマーは、

ポリプロピレンオキサイド、ポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリレート、グリシジルエーテル、及びポリメタクリレート

を構成単位として有する重合体から選ばれる1種以上である固体電解質。

20

【請求項7】

リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体を構成する無機物質が、イオン伝導を阻害する空孔または結晶粒界を含まない事を特徴とする請求項6に記載の固体電解質。

【請求項8】

厚さが20 μm を超え60 μm 以下であることを特徴とする請求項6または7のいずれかに記載の固体電解質。

【請求項9】

リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体は、 $10^{-4} Scm^{-1}$ 以上のイオン伝導度を有し、平均粒径が9 μm 以下であり、固体電解質中に50~95質量%含有されることを特徴とする請求項6から8のいずれかに記載の固体電解質。

30

【請求項10】

リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体は、主結晶相が $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ であることを特徴とする請求項6から9のいずれかに記載の固体電解質。

【請求項11】

リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体は、mol%表示で、

Li_2O : 12~18%、および

$Al_2O_3 + Ga_2O_3$: 5~10%、および

$TiO_2 + GeO_2$: 35~45%、および

SiO_2 : 1~10%、および

P_2O_5 : 30~40%

40

の各成分を含有することを特徴とする請求項9から10のいずれかに記載の固体電解質。

【請求項12】

請求項1から11のいずれかに記載の固体電解質を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項13】

正極および／または負極にリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質を含有することを特徴とする請求項12に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項14】

正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質がリチ

50

ウムイオン伝導性ガラスセラミックスであることを特徴とする請求項 13 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 15】

正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質は、前記無機物質を含む正極および／または負極の活物質の粒径の $1/5$ 以下であることを特徴とする請求項 13 又は 14 に記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 16】

正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質は、前記無機物質を含む正極および／または負極の活物質に対して 2～35 質量％含有されることを特徴とする請求項 13 から 15 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

10

【請求項 17】

正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質は、 m o 1％表示で、

Li_2O : 12～18％、および

$Al_2O_3 + Ga_2O_3$: 5～10％、および

$TiO_2 + GeO_2$: 35～45％、および

SiO_2 : 1～10％、および

P_2O_5 : 30～40％

の各成分を含有することを特徴とする請求項 13 から 16 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

20

【請求項 18】

正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質は、主結晶相が $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) であることを特徴とする請求項 13 から 17 のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、主としてリチウムイオン二次電池に好適な固体電解質およびこの固体電解質を備えたリチウムイオン二次電池に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

従来から、リチウムイオン二次電池における電解質としては、一般に非水系の電解液をセパレータと称される微多孔膜に含浸させた電解質が使用されていたが、近年、このような液体が中心の電解質に替わり、高分子で構成されたポリマー電解質を用いたリチウムイオン二次電池（ポリマー電池）が注目されるようになってきた。

このポリマー電池は、ポリマー中に液体の電解液を含浸させたゲル状の電解質を使用しており、ポリマー中に電解液が保持されるため、漏液がしにくいため、電池の安全性が向上し、また電池の形状にも自由性があること等の利点があった。

【0003】

40

ここで、このようなポリマー電解質は電解液のみに比べ、リチウムイオンの導電性が低いため、このポリマー電解質の厚みを薄くすることが行なわれるようになった。しかし、このようにポリマー電解質を薄くした場合その機械的強度が低くなって、電池の作製時にこのポリマー電解質が破壊され、正極と負極とが短絡し易いという問題があった。

【0004】

そこで、従来においては、特許文献 1 に示されるように、電解質中にアルミナ等の無機酸化物を添加して固体電解質とし、機械的強度を向上させることが提案された。アルミナ以外にもシリカやアルミン酸リチウム等の無機酸化物が提案されている。

【0005】

しかし、アルミナ等の無機酸化物を電解質中に添加させると、固体電解質におけるリチ

50

ウムイオンの導電性が大きく低下する問題がある。またこの固体電解質を備えたリチウム二次電池において充放電を繰り返して行なうと、電解質と上記の無機酸化物とが反応して、リチウム二次電池における充放電サイクル特性が大きく低下してしまうなど問題があった。

【0006】

特許文献2に記載のリチウム二次電池においては、イオン伝導性の無機物質を含有する薄膜状固体電解質からなるリチウムイオン二次電池が提案されている。この文献においては、リチウムイオン伝導性の無機物質粉末をバインダーとともに溶媒中に分散したものをスラリーとして調製し、正極または負極の電極材料上にこのスラリーを直接塗布し、溶媒を乾燥、除去することにより薄膜状の固体電解質を得ている。しかしこの方法においては電解質のみを単独で取り扱うことがほとんど不可能であり工業的な製造には特別の電池製造設備が必要である、また電池の組み立てにおいて比較的長時間を要する乾燥工程が含まれ効率的でないなどの問題がある。

10

【特許文献1】特開平6-140052号公報

【特許文献2】特開2004-185862号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

この発明は、固体電解質およびこの固体電解質を備えたリチウムイオン二次電池において、リチウムイオン伝導性が低いために実用化できない問題を解決することを課題とするものであり、電解液を含まずとも、電池容量も高く、また充放電サイクル特性も良好で、長期的に安定して使用でき、かつ工業的な製造においても製造および取り扱いが簡便な固体電解質またはリチウム二次電池を提供することを課題とするものである。

20

【0008】

さらに、正極および負極に関して、電解液を用いない全固体型の電池においては、従来の電解液を用いたリチウムイオン電池の様に、正極および負極に電解液を含浸させることによりリチウムイオン伝導を補助することができない。従って本発明では電解液を含浸させずとも、正極および負極に良好なリチウムイオン伝導の補助を付与することをもう一つの課題とするものである。

【課題を解決するための手段】

30

【0009】

本発明者はリチウム二次電池用途として様々な電解質について詳細な実験を行った結果、特定の組成のリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体、特に特定の組成のリチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体を特定の構成のイオン伝導性の有機系ポリマーと共にシート化し固体の複合電解質とすることにより、電解液を含有せずとも従来のポリマー電解質と比べて著しく高いリチウムイオン伝導性を示すことを見出した。また、この固体電解質を用いたリチウムイオン二次電池の正極、負極ともに、またはどちらか一方の極に、同じ無機物質および／または有機系ポリマー、特に同じガラスセラミックスおよび／または有機系ポリマーを含有させることにより、従来の固体電解質型電池と比べて、出力・容量が高く、充放電サイクル特性も著しく向上することを見いだしたものである。

40

【0010】

本明細書において、ガラスセラミックスとは、ガラスを熱処理することによりガラス相中に結晶相を析出させて得られる材料であり、非晶質固体と結晶から成る材料をいう。また、ガラスセラミックスとは結晶の粒子間や結晶中に空孔が殆ど無ければガラス相すべてを結晶相に相転移させた材料、すなわち、材料中の結晶量（結晶化度）が100質量%のものも含む。一般に言われるセラミックスや焼結体はその製造工程上、結晶の粒子間や結晶中の空孔や結晶粒界の存在が避けられず、ガラスセラミックスとは区別することができる。特にイオン伝導に関しては、セラミックスの場合は空孔や結晶粒界の存在により、結晶粒子自体の伝導度よりもかなり低い値となってしまう。ガラスセラミックスは結晶化工程の制御により結晶間の伝導度の低下を抑えることができ、結晶粒子と同程度の伝導度

50

を保つことができる。

【0011】

上述の通り、ガラスセラミックスはその製造上結晶の粒子間や結晶中にイオン伝導を阻害する空孔や結晶粒界がない為、一般に言われるセラミックや焼結体と比較して、良好なイオン伝導度を示す。

【0012】

加えて、特定の構成のリチウムイオン伝導性のガラスセラミックスは、リチウムイオン伝導性が非常に高く、そのイオン輸率も1である上、大気中で非常に安定な固体電解質であることが分かった。

このガラスセラミックスまたはガラスセラミックスの複合体を正極および／または負極に含有させることによって、電解液を含まないリチウムイオン二次電池であっても正極および／または負極に良好なリチウムイオン伝導の補助を付与することができることを見いだしたものである。

10

【0013】

すなわち、本発明の第1の構成は、リチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体と、無機または有機系のLi塩を添加した有機系ポリマーとを含有し、電解液を含まず、前記有機系ポリマーはポリエチレンオキサイドとその他の有機系ポリマーとの共重合体、架橋構造体、または混合物のいずれかであることを特徴とする固体電解質である。

【0014】

本発明の第2の構成は、厚さが20 μm を超え60 μm 以下であることを特徴とする本発明の第1の構成の固体電解質である。

20

【0015】

本発明の第3の構成は、リチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体は、 10^{-4} Scm^{-1} 以上のイオン伝導度を有し、平均粒径が9 μm 以下であり、固体電解質中に50～95質量%含有されることを特徴とする本発明の第1または第2のいずれかの構成の固体電解質である。

【0016】

本発明の第4の構成は、イオン伝導度が 10^{-5} Scm^{-1} 以上であることを特徴とする本発明の第1から第3のいずれかの構成の固体電解質である。

【0017】

本発明の第5の構成は、リチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体は、主結晶相が $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ であることを特徴とする本発明の第1から第4のいずれかの構成の固体電解質である。

30

【0018】

本発明の第6の構成は、リチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体は、mol%表示で、

Li_2O : 12～18%、および

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$: 5～10%、および

$\text{TiO}_2 + \text{GeO}_2$: 35～45%、および

SiO_2 : 1～10%、および

P_2O_5 : 30～40%

40

の各成分を含有することを特徴とする本発明の第1から第5のいずれかの構成の固体電解質である。

【0019】

本発明の第7の構成はリチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体は、質量%表示で、

Li_2O : 3～10%、および

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$: 5～20%、および

$\text{TiO}_2 + \text{GeO}_2$: 25～40%、および

SiO_2 : 0.5～8%、および

50

P_2O_5 : 40 ~ 55 %

の各成分を含有することを特徴とする本発明の第1から第5のいずれかの構成の固体電解質である。

【0020】

本発明の第8の構成は、無機または有機系のLi塩を添加したポリマーは、 10^{-8} Scm^{-1} 以上のリチウムイオン伝導性を有し、固体電解質中に5 ~ 40質量%含有されることを特徴とする本発明の第1から第7のいずれかの構成の固体電解質である。

【0021】

本発明の第9の構成は、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体と、無機または有機系のLi塩を添加した有機系ポリマーとを含有し、電解液を含まず、前記有機系ポリマーはポリエチレンオキサイドとその他の有機系ポリマーとの共重合体、架橋構造体、または混合物のいずれかであることを特徴とする固体電解質である。

10

【0022】

本発明の第10の構成は、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体を構成する無機物質が、イオン伝導を阻害する空孔または結晶粒界を含まない事を特徴とする本発明の第9の構成の固体電解質である。

【0023】

ここで、本明細書においてイオン伝導を阻害する空孔または結晶粒界とは、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質全体の伝導度を該無機物質中のリチウムイオン伝導性結晶そのものの伝導度に対し、 $1/10$ 以下へ減少させる空孔や結晶粒界等のイオン伝導性阻害因子をさす。

20

【0024】

本発明の第11の構成は、厚さが $20 \mu\text{m}$ を超え $60 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする本発明の第9または10いずれかの構成の固体電解質である。

【0025】

本発明の第12の構成は、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体は、 10^{-4} Scm^{-1} 以上のイオン伝導度を有し、平均粒径が $9 \mu\text{m}$ 以下であり、固体電解質中に50 ~ 95質量%含有されることを特徴とする本発明の第9から11のいずれかの構成の固体電解質である。

【0026】

30

本発明の第13の構成は、イオン伝導度が 10^{-5} Scm^{-1} 以上であることを特徴とする本発明の第9から12のいずれかの構成の固体電解質である。

【0027】

本発明の第14の構成は、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体は、主結晶相が $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ であることを特徴とする本発明の第9から13のいずれかの構成の固体電解質である。

【0028】

本発明の第15の構成は、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体は、mol %表示で、

40

Li_2O : 12 ~ 18 %、および

$Al_2O_3 + Ga_2O_3$: 5 ~ 10 %、および

$TiO_2 + GeO_2$: 35 ~ 45 %、および

SiO_2 : 1 ~ 10 %、および

P_2O_5 : 30 ~ 40 %

の各成分を含有することを特徴とする本発明の第9から14のいずれかの構成の固体電解質である。

【0029】

本発明の第16の構成は、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体は、質量%表示で、

50

Li_2O : 3 ~ 10 %、および
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$: 5 ~ 20 %、および
 $\text{TiO}_2 + \text{GeO}_2$: 25 ~ 40 %、および
 SiO_2 : 0.5 ~ 8 %、および
 P_2O_5 : 40 ~ 55 %

の各成分を含有することを特徴とする本発明の第9から14のいずれかの構成の固体電解質である。

【0030】

本発明の第17の構成は、無機または有機系のLi塩を添加したポリマーは、 10^{-8} Scm^{-1} 以上のリチウムイオン伝導性を有し、固体電解質中に5 ~ 40質量%含有されることを特徴とする本発明の第9から16のいずれかの構成の固体電解質である。

10

【0031】

本発明の第18の構成は、本発明の第1から第17のいずれかの構成の固体電解質を備えることを特徴とするリチウムイオン二次電池である。

【0032】

本発明の第19の構成は、正極および／または負極にリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質を含有することを特徴とする本発明の第18の構成のリチウムイオン二次電池である。

【0033】

本発明の第20の構成は、正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質が、イオン伝導を阻害する空孔または結晶粒界を含まない事を特徴とする本発明の第19の構成のリチウムイオン二次電池である。

20

【0034】

本発明の第21の構成は、正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質がリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスであることを特徴とする本発明の第19または20のいずれかの構成のリチウムイオン二次電池である。

【0035】

本発明の第22の構成は、正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスは、前記無機物質またはガラスセラミックスを含む正極および／または負極の活物質の粒径の1/5以下であることを特徴とする本発明の第19から21のいずれかの構成のリチウムイオン二次電池である。

30

【0036】

本発明の第23の構成は、正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスは、前記無機物質またはガラスセラミックスを含む正極および／または負極の活物質に対して2 ~ 35質量%含有されることを特徴とする本発明の第19から22のいずれかの構成のリチウムイオン二次電池である。

【0037】

本発明の第24の構成は、正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはガラスセラミックスは、mol%表示で、

40

Li_2O : 12 ~ 18 %、および
 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$: 5 ~ 10 %、および
 $\text{TiO}_2 + \text{GeO}_2$: 35 ~ 45 %、および
 SiO_2 : 1 ~ 10 %、および
 P_2O_5 : 30 ~ 40 %

の各成分を含有することを特徴とする本発明の第19から23のいずれかの構成のリチウムイオン二次電池である。

【0038】

本発明の第25の構成は、正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の

50

結晶を含む無機物質またはガラスセラミックスは、質量％表示で、

Li_2O : 3 ~ 10 %、および

$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Ga}_2\text{O}_3$: 5 ~ 20 %、および

$\text{TiO}_2 + \text{GeO}_2$: 25 ~ 40 %、および

SiO_2 : 0.5 ~ 8 %、および

P_2O_5 : 40 ~ 55 %

の各成分を含有することを特徴とする本発明の第19から23のいずれかの構成のリチウムイオン二次電池である。

【0039】

本発明の第26の構成は、正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはガラスセラミックスは、主結晶相が $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) であることを特徴とする本発明の第19から25のいずれかの構成のリチウムイオン二次電池である。

【0040】

本発明の第27の構成は、固体電解質に含有されるガラスセラミックスおよび有機系ポリマーと同じガラスセラミックスおよび有機系ポリマーを正極及び負極に含有することを特徴とする本発明の第18の構成のリチウムイオン二次電池である。

【0041】

本発明の構成について詳細に説明する。

本発明のリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体およびリチウムイオン伝導性の有機系ポリマーを含有した固体電解質または、リチウムイオン伝導性ガラスセラミックス粉体およびリチウムイオン伝導性の有機系ポリマーを含有した固体電解質は、電池として使用した場合、薄い方がリチウムイオンの移動距離が短いため高出力の電池が得られ、また単位体積当りの電極面積が広く確保できるため高容量の電池が得られる。そこで、固体電解質として用いるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス粉体を含有した固体電解質の厚さは $60 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $50 \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $40 \mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

【0042】

しかし、過度に薄いと固体電解質の機械的強度が低下し、運搬時、電池製造時等に固体電解質のみを取り扱うことが困難になり、実際の工業的な電池製造においては好ましくない。したがって、前記の観点から固体電解質の厚さは $20 \mu\text{m}$ を超えることが好ましく、 $25 \mu\text{m}$ 以上である事がより好ましく、 $30 \mu\text{m}$ を超えることが最も好ましい。

また、固体電解質の形状は前述の厚さを持ったシート状であることが同様の観点から好ましい。固体電解質の形状をシート状とすることにより、固体電解質のみの取り扱いが容易となり、また固体電解質のみをあらかじめ製造し、電池組み立て時に必要に応じ運搬、供給することが可能となり、電池製造を効率良く行う事ができる。

【0043】

リチウム二次電池の充放電時におけるリチウムイオンの移動性は、電解質のリチウムイオン伝導度およびリチウムイオン輸率に依存する。したがって、本発明のリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスのイオン伝導度は、 $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが最も好ましく、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを含有した固体電解質のイオン伝導度は $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが最も好ましい。

【0044】

一方、本発明の固体電解質に含有させる高いイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体またはリチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体としては、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはリチウムイオン伝導性のガラス

10

20

30

40

50

セラミックスを粉碎したものを使用する。このリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス粉体は、固体電解質中に均一に分散されていることが固体電解質のイオン伝導性、及び機械的強度の点で好ましい。分散性を良好にするため、また固体電解質の厚さを所望のものとするために、無機物質粉体またはガラスセラミックス粉体の粒径は、平均で $9\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $6\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $3\ \mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

【0045】

前記リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスまたは、本発明のリチウムイオン二次電池の正極および／または負極に含有されるリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスは、母ガラスが $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 系の組成であり、このガラスを熱処理して結晶化させ、その際の主結晶相が $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) であることを特徴としたガラスセラミックスである。良好なイオン伝導度の観点からより好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y \leq 0.6$ 、最も好ましくは $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 < y \leq 0.4$ である。

10

【0046】

本発明の固体電解質に含有されるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質または、本発明のリチウムイオン二次電池の正極および／または負極に含有されるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質は、主結晶相が $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$) であることを特徴とする。良好なイオン伝導度の観点からより好ましくは、 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y \leq 0.6$ 、最も好ましくは $0.1 \leq x \leq 0.3$ 、 $0.1 < y \leq 0.4$ である。

20

【0047】

前記リチウムイオン伝導性ガラスセラミックス、または本発明のリチウムイオン二次電池の正極および／または負極に含有されるリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを構成する各々の成分の $\text{mol}\%$ で表わされる組成比と効果について具体的に説明する。

【0048】

Li_2O 成分は Li^+ イオンキャリアを提供し、リチウムイオン伝導性をもたらすのに欠かせない成分である。良好な伝導率を得るためには含有量の下限は 12% であることが好ましく、 13% であることがより好ましく、 14% であることが最も好ましい。上限は 18% であることが好ましく、 17% であることがより好ましく、 16% であることが最も好ましい。

30

【0049】

Al_2O_3 成分は、母ガラスの熱的な安定性を高めることができると同時に、 Al^{3+} イオンが前記結晶相に固溶し、リチウムイオン伝導率向上にも効果がある。この効果を得るためには、含有量の下限が 5% であることが好ましく、 5.5% であることがより好ましく、 6% であることが最も好ましい。しかし含有量が 10% を超えると、かえってガラスの熱的な安定性が悪くなりガラスセラミックスの伝導率も低下してしまうため、含有量の上限は 10% とするのが好ましい。尚、より好ましい含有量の上限は 9.5% であり、最も好ましい含有量の上限は 9% である。

【0050】

40

TiO_2 および GeO_2 成分はガラスの形成に寄与し、また前記結晶相の構成成分でもあり、ガラスにおいても前記結晶においても両者が連続的に置換しあうことが可能である。ガラス化するために少なくともどちらかを含まなければならないが、前記の結晶相が主相としてガラスから析出し高い伝導率を得るためには、両成分の合計の含有量の下限が 35% であることが好ましく、 36% であることがより好ましく、 37% であることが最も好ましい。また両成分の合計の含有量の上限は 45% であることが好ましく、 43% であることがより好ましく、 42% であることが最も好ましい。

【0051】

SiO_2 成分は、母ガラスの熔融性および熱的な安定性を高めることができると同時に、 Si^{4+} イオンが前記結晶相に固溶し、リチウムイオン伝導率の向上にも寄与する。こ

50

の効果を十分に得るためには含有量の下限は1%であることが好ましく、2%であることがより好ましく、3%であることが最も好ましい。しかしその含有量が10%を超えると、かえって伝導率が低下してしまうため、含有量の上限は10%とすることが好ましく、8%とすることがより好ましく、7%とすることが最も好ましい。

【0052】

P_2O_5 成分はガラスの形成に必須の成分であり、また前記結晶相の構成成分でもある。含有量が30%未満であるとガラス化しにくくなるので、含有量の下限は30%であることが好ましく、32%であることがより好ましく、33%であることが最も好ましい。また含有量が40%を越えると前記結晶相がガラスから析出しにくく、所望の特性が得られにくくなるため、含有量の上限は40%とすることが好ましく、39%とすることがより好ましく、38%とすることが最も好ましい。

10

【0053】

上記のmol%で表わされた組成比で得られる効果と同様の効果を得るための質量%で表わされた上記各成分の組成比は以下のようになる。

【0054】

Li_2O 成分は、含有量の下限は3質量%であることが好ましく、4質量%であることがより好ましく、5質量%であることが最も好ましい。上限は10質量%であることが好ましく、9質量%であることがより好ましく、8質量%であることが最も好ましい。

【0055】

Al_2O_3 成分は、含有量の下限が5質量%であることが好ましく、6質量%であることがより好ましく、7質量%であることが最も好ましい。含有量の上限は20質量%とするのが好ましい。より好ましい含有量の上限は19質量%であり、最も好ましい含有量の上限は18質量%である。

20

【0056】

TiO_2 および GeO_2 成分は、両成分の合計の含有量の下限が25質量%であることが好ましく、26質量%であることがより好ましく、27質量%であることが最も好ましい。また両成分の合計の含有量の上限は40質量%であることが好ましく、39質量%であることがより好ましく、38質量%であることが最も好ましい。

【0057】

SiO_2 成分は、含有量の下限は0.5質量%であることが好ましく、1質量%であることがより好ましく、2質量%であることが最も好ましい。含有量の上限は8質量%とすることが好ましく、7質量%とすることがより好ましく、6質量%とすることが最も好ましい。

30

【0058】

P_2O_5 成分は、含有量の下限は40質量%であることが好ましく、41質量%であることがより好ましく、42質量%であることが最も好ましい。含有量の上限は55質量%とすることが好ましく、54質量%とすることがより好ましく、53質量%とすることが最も好ましい。

【0059】

上述の組成の場合、溶融ガラスをキャストして容易にガラスを得ることができ、このガラスを熱処理して得られた上記結晶相をもつガラスセラミックスは高いリチウムイオン伝導性を有する。

40

【0060】

また、上記の組成以外にも、類似の結晶構造を有するガラスセラミックスであれば、 Al_2O_3 を Ga_2O_3 、 TiO_2 を GeO_2 に一部または全部置換することも可能である。さらに、ガラスセラミックスの製造の際、その融点を下げるまたはガラスの安定性を上げるために、イオン伝導性を下げない範囲で他の原料を微量添加することも可能である。

【0061】

本発明のリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを含有した固体電解質を構成するイオン伝導性有機系ポリマーは、電池と

50

して用いた時の体積当たりの電池容量を大きくでき、可撓性を有し様々な形状に成形が可能である点から、無機物質またはガラスセラミックスを複合したときに可撓性のあるシート状になることが好ましい。

【0062】

また、有機系ポリマーにイオン伝導性を付与させる方法として、任意のLi塩を上記の有機系ポリマーに溶解して用いられる。ここで用いられるLi塩としては、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiSO_3CH_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、有機イオン性のポリスルフィド、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]$ 、 $\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3\text{FO}_2)_2]$ 、 LiTFSI など、有機系ポリマー中に溶解してLiイオンが電離できるLi塩がより好ましい。

10

【0063】

ここで、固体電解質に含有される有機系ポリマーにイオン伝導性が全く無く、絶縁性である場合、高いイオン伝導性の無機物質またはガラスセラミックスと複合化しても、高いイオン伝導性を有する固体電解質は得られない。そのため、有機系ポリマーはイオン伝導性を有する事が必要であり、そのイオン伝導度は、 $1 \times 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることが好ましく、 $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 以上であることがより好ましく、 $1 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であることが最も好ましい。

【0064】

有機系ポリマーが上述のイオン伝導度を達成するためには、有機系ポリマーの構成はポリエチレンオキサイドとその他の有機系ポリマーとの共重合体、架橋構造体、または混合物のいずれかであることが好ましい。ポリマー単独の場合、分子量を小さくすれば伝導度は高くできるが、強度が弱くゲル状になるため通常の取り扱いが困難となる。逆に分子量を大きくすれば強度は改善されるがイオン伝導度は大きく低下してしまう。それに対してこれらの複数のポリマーを用いることにより、含まれる有機系ポリマーの種類や大きさ、構造により、イオン伝導度および強度等の特性をそれぞれ制御することが可能である。そのため、取り扱いが容易であり、かつ良好なイオン伝導度を有する有機系ポリマーの作製が可能となる。ポリエチレンオキサイドは主に固体電解質に含有される有機系ポリマーに高いイオン伝導度をもたらす役割を果たし、重要である。前記その他の有機系ポリマーは主に有機系ポリマーに高い強度をもたらす役割を果たし、ポリプロピレンオキサイド、ポリオレフィン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド等のフッ素樹脂、ポリアミド類、ポリエステル類ポリアクリレート、グリシジルエーテルやポリメタクリレート等の構造を持つ有機物等から選ばれる1種以上を用いることがより好ましい。

20

30

このような構成とすることにより、ポリエチレンオキサイド、またはその他の有機系ポリマー単独で用いるよりもイオン伝導性と取り扱いの容易性が共に向上させることができる。

【0065】

ここで、上記のように電解質中に高いイオン伝導度を有するリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体またはリチウムイオン伝導性のガラスセラミックス粉体を含有させる際、その量が少ないと、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはガラスセラミックスの高いリチウムイオン伝導性が固体電解質にみられない。一方、その量が多くなるとバインダーとして働く有機系ポリマーの含有量が少なくなり、無機物質またはガラスセラミックスー有機系ポリマーの接着が弱く、上記の無機物質またはガラスセラミックス粉体の間におけるリチウムイオンの移動性が悪くなり、また強度も低下する。そこで、本発明の固体電解質中におけるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス粉体の含有量の下限としては50質量%が好ましく、60質量%がより好ましく、60質量%が最も好ましい。また、上限としては95質量%が好ましく、90質量%がより好ましく、80質量%が最も好ましい。

40

【0066】

本発明においては、無機物質またはガラスセラミックス、有機系ポリマーの構成を上述

50

の様に特定のものとする事により、単独で取り扱いが容易である厚さを保ちつつも、良好なイオン伝導度を有する固体電解質を得ることができるものである。

【0067】

本発明のリチウムイオン二次電池の正極は、少なくとも後述の正極活物質を含む構成である。また、正極合材と正極集電体を含む構成であることが好ましい。負極は、少なくとも後述の負極活物質を含む構成である。また、負極合材と負極集電体を含む構成であることが好ましい。

本発明のリチウムイオン二次電池の正極合材および／または負極合材は、活物質と、イオン伝導助剤および／または電子伝導助剤と、それらを固定するバインダーとを含む構成であることが好ましい。

10

【0068】

また、正極合材および／または負極合材を作製する際は、溶剤を用いて活物質と伝導助剤、バインダーを単純に混合、乾燥するだけで簡単に作製できる。（本明細書においてはこれを単純混合方法とする。）

【0069】

できる限りイオン伝導助剤の添加量を減らしてより高容量の電池を得るという観点からは、正極合材および／または負極合材の作製は単純混合方法によるのではなく、活物質粒子の表面にイオン伝導助剤および／または電子伝導助剤がバインダーによって固定されている状態となる混合方法を用いることがより好ましい。（本明細書においてはこれを固定化混合方法とする。）

20

正極合材、負極合材は充放電により活物質からのLiイオンの脱離および挿入により体積変化が生じる。そして、活物質の膨張、収縮により電子伝導助剤およびイオン伝導助剤が活物質から徐々に剥離され、Liの脱挿入のできない活物質の量が増え、結果としてサイクル劣化を引き起こす可能性がある。

固定化混合方法を用いて混合し、活物質表面に粒子の細かい電子伝導助剤およびイオン伝導助剤がバインダーによって固定されていれば、活物質の膨張・収縮の際も剥離が少なく、充放電に伴う容量劣化が少なく、かつ単位体積および重量あたりの電池容量を低下させることもなくイオン伝導助剤の添加が可能になる。

【0070】

固定化混合方法としては、以下の方法を用いることが好ましい。すなわち、活物質を高速で流動または回転させたところに、溶剤を用いて伝導助剤とバインダーをスラリー化した分散液を投入または噴霧し、溶剤の沸点以上の温度にて乾燥させるものである。活物質と伝導助剤を混合する場合、粒径の差が大きいほどインターラクティブミクスチャーが起こりやすくなり、大きな活物質粒子に微粉の伝導助剤が付着する傾向が大となって、活物質表面に伝導助剤の層が形成される。

30

固定化混合方法は、この方法に限らず、十分に粒径に差のある活物質と伝導助剤をバインダーと共に溶剤に分散させ、熱風乾燥、凍結乾燥する方法を用いることも可能である。また、従来からの造粒、表面コーティング技術を用いることも可能である。

【0071】

本発明のリチウムイオン二次電池の正極材料に使用する活物質としては、リチウムの吸蔵、放出が可能な遷移金属化合物を用いることができ、例えば、マンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム、ニオブ、モリブデン、チタン、鉄、リンから選ばれる少なくとも1種を含む遷移金属酸化物等を使用することができる。ほとんどの活物質材料は、電子伝導性およびイオン伝導性が乏しいため、電子伝導助剤として、導電性の炭素、黒鉛、炭素繊維、金属粉末、金属繊維、電子伝導性ポリマーなどを添加するのが好ましい。また、イオン伝導助剤として、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはイオン伝導性のガラスセラミックス、イオン伝導性ポリマーなどを添加するのが好ましい。これらの電子・イオン伝導助剤の添加量は、正極材料（正極活物質）に対して、3～35質量%の範囲であることが好ましく、4～30質量%であることがより好ましく、5～25質量%であることが最も好ましい。

40

50

【0072】

また、このリチウム二次電池において、その負極材料に使用する活物質としては、金属リチウムやリチウム-アルミニウム合金、リチウム-インジウム合金などリチウムの吸蔵、放出が可能な合金、チタンやバナジウムなどの遷移金属酸化物、及びグラファイトや黒鉛、などのカーボン系の材料を使用することが好ましい。

活物質に電子伝導性が乏しい場合は、電子伝導助剤として、導電性の炭素、黒鉛、炭素繊維、金属粉末、金属繊維、電子伝導性ポリマーなどを添加するのが好ましい。また、イオン伝導助剤として、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはイオン伝導性のガラスセラミックス、イオン伝導性ポリマーなどを添加するのが好ましい。これらの電子・イオン伝導助剤の添加量は、負極材料（負極活物質）に対して、合計で3～35質量%の範囲であることが好ましく、4～30質量%であることがより好ましく、5～25質量%であることが最も好ましい。

10

【0073】

イオン伝導助剤としてリチウムイオン二次電池の正極および／または負極にリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを含有させる場合には粉体であることが好ましい。

【0074】

前記リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質粉体またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス粉体の平均粒径は、単純混合方法によって正極および／または負極合材を作製する場合には、前記無機物質またはガラスセラミックスを含む正極および／または負極の活物質の平均粒径の1/5以下であることが好ましく、1/7以下がより好ましく、1/10以下が最も好ましい。助剤である無機物質またはガラスセラミックスの平均粒径を活物質と比較して十分に小さくすることにより、活物質との接触面積が増大し、電池の容量を低下させない程度の添加によって十分なイオン伝導性の付与が行なわれるからである。無機物質またはガラスセラミックスの平均粒径が正極および／または負極活物質と同じであるかまたは大きい場合、正極材および／または負極材に十分なイオン伝導性を付与させるためには、多量の無機物質またはガラスセラミックスを含有させる必要がある。例えば、同じ粒径の場合、活物質と同量またはそれ以上の無機物質またはガラスセラミックスの添加が必要となり、正極材料中の活物質含有量が小さくなるため、高容量の電池が得られない。

20

30

【0075】

単純混合方法によって正極合材および／または負極合材を作製する場合、イオン伝導助剤として正極および／または負極に含まれるリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの含有量は、良好な充放電を行うために正極合材および／または負極合材に十分なイオン伝導性を付与させる必要があるため、前記無機物質またはガラスセラミックスを含む正極および／または負極の活物質に対して10質量%以上とすることが好ましく、12質量%以上とすることがより好ましく、15質量%以上とすることが最も好ましい。一方、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの含有量を多くすると、正極合材および／または負極合材中の活物質の含有率が少なくなり、単位体積または単位重量あたりの電池容量が低下してしまうため、含有量は35質量%以下とすることが好ましく、30質量%以下とすることがより好ましく、25質量%以下とすることが最も好ましい。

40

【0076】

固定化混合方法によって正極合材および／または負極合材を作製する場合には、リチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの平均粒径は、前記無機物質またはガラスセラミックスを含む正極および／または負極の活物質の平均粒径の1/5以下であることが好ましく、1/7以下であることがより好ましく1/10以下であることが最も好ましい。イオン伝導助剤の含有量は単純混合方法を用いた場合と比較して少量で効果が得られるので、高容量の電池を得るためには、その含有量は前記無機物質またはガラスセラミックスを含む正極および／または負極の活物質に

50

対して2質量%以上が好ましく、2.5質量%以上がより好ましく、3質量%以上が最も好ましい。活物質を多く含有させるためにリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの上限は15質量%以下が好ましく、12質量%以下がより好ましく、10質量%以下が最も好ましい。また電子伝導助剤に関しても同様であり、伝導助剤の粒径をより小さくすることにより、従来よりも少量で同等またはそれ以上の伝導付与の効果が得られる。

【0077】

正極および負極に添加するリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質およびイオン伝導性ポリマーまたは、イオン伝導性ガラスセラミックスおよびイオン伝導性ポリマーは、固体電解質に含有される無機物質またはガラスセラミックス、有機系ポリマーと同じものであることが好ましい。ここで同じリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはガラスセラミックスであるとは、同じ結晶系を有するリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質またはガラスセラミックスであることを意味する。これらが同じものであると電解質と電極材に含まれるポリマー中のイオン移動機構が統一されるため、電解質—電極間のイオン移動がスムーズに行え、より高出力・高容量の電池が提供できる。

【0078】

活物質、伝導助剤を混合、結着して正極合材および／または負極合材を作製する際に使用するバインダーとしては、PVdFやPTFE、SBRゴムなどを用いることができるが、イオン伝導性の付与ができるため、イオン伝導性のバインダーを用いることがより好ましい。

ここで、イオン伝導性のバインダーとしては高分子材料を用いることができる。例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリオレフィン、フッ素樹脂（ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド等）、ポリアミド類、ポリエステル類ポリアクリレート等やこれらの共重合体、これらの架橋構造体、またはこれらの混合物を用いることができ、またこれらのポリマーに任意のLi塩として、例えば、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 LiSO_3CH_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、有機イオン性のポリスルフィドなどを添加することによりイオン伝導性を付与させたバインダーを用いることができる。

【発明の効果】

【0079】

本発明によれば、電解液を含まずともリチウム伝導度が高く、かつ単独で取り扱いが容易である固体電解質を提供することができ、また電池容量も高く、高出力であり充放電サイクル特性も良好なりチウムイオン二次電池を提供することができる。また、従来のリチウムイオン二次電池やポリマーと比較して、有機電解液を含まないため、液漏れや発火の危険性も無く、安全な電池を提供することができる。さらに、液漏れや発火の危険性が無いため、耐熱温度も向上し、高温においても性能の劣化無しで使用が可能である。

【0080】

本発明で規定する特定の構成の無機物質またはガラスセラミックスを使用することで、全固体型のリチウムイオン二次電池が得られ、耐熱性が高く、非常に使用温度範囲の広い良好な電池特性を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0081】

以下、本発明に係るリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質およびリチウムイオン伝導性の有機系ポリマーを含有した固体電解質または、リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスおよびリチウムイオン伝導性の有機系ポリマーを含有した固体電解質、およびこれを用いたリチウムイオン二次電池について、具体的な実施例を挙げて説明すると共に、比較例を挙げこの実施例に係るリチウムイオン伝導性の結晶を含む無機物質およびリチウムイオン伝導性の有機系ポリマーを含有した固体電解質または、リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスおよびリチウムイオン伝導性の有機系ポリマーを含有した固体電解質、

およびこれを備えたリチウムイオン二次電池が優れている点を明らかにする。なお、本発明は下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【実施例】

【0082】

[実施例1]

(リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの作製)

原料として H_3PO_4 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 Li_2CO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 を使用し、これらを酸化物換算のmol%で P_2O_5 を35.0%、 Al_2O_3 を7.5%、 Li_2O を15.0%、 TiO_2 を38.0%、 SiO_2 を4.5%といった組成になるように秤量して均一に混合した後に、白金ポットに入れ、電気炉中1500℃でガラス融液を攪拌しながら3時間加熱溶解した。その後、ガラス融液を流水中に滴下させることにより、フレーク状のガラスを得、このガラスを950℃で12時間の熱処理により結晶化を行うことにより、目的のガラスセラミックスを得た。析出した結晶相は粉末X線回折法により、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y \leq 0.6$) が主結晶相であることが確認された。得られたガラスセラミックスのフレークをボールミルにより粉碎し、平均粒径2 μm 、最大粒系8 μm のガラスセラミックスの微粉末を得た。

(固体電解質の作製)

上記で得られたガラスセラミックス粉末と、Li塩として LiBF_4 を添加した高分子ポリエチレンオキシサイドとポリプロピレンオキシサイドの重合物を80:20の割合で、エタノールを溶媒として均一に混合し、離型処理を施したPETフィルム上に塗布し、室温にて乾燥後、120℃にて真空乾燥を行い、溶媒を揮発除去した。得られた固体電解質シートの上に、さらに離型処理を施したPETフィルム貼り合せ、150℃に加熱後、ロールプレスによる加圧を行ない複合電解質内(固体電解質内)に残留している気泡の除去を行った。両面のPETフィルムを剥離し、得られた固体電解質シートの厚さは40 μm であった。このフィルムをステンレスシートで挟み込み、これらのステンレスシートを電極として、リチウムイオン伝導度測定用の試料を作製し、25℃の室温におけるインピーダンス測定を行ない、イオン伝導度を求めた。その結果、イオン伝導度は、 $1.3 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

【0083】

[比較例1]

実施例1と同じガラスセラミックス粉末と、Li塩を添加しない高分子ポリエチレンオキシサイドとポリプロピレンオキシサイドの重合物を実施例1と同様に混合し、シートを作製し、イオン伝導度を求めた。その結果、イオン伝導度は、 $7 \times 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、実施例1と比較して4桁以上低い値となった。

【0084】

[実施例2]

(正極の作製)

正極の活物質には、市販のコバルト酸リチウム LiCoO_2 (平均粒径6 μm)を用い、この正極活物質材料と、電子伝導助剤であるアセチレンブラックと、イオン伝導助剤および結着剤であるLi塩として LiBF_4 を添加したポリエチレンオキシサイドとポリプロピレンオキシサイドの重合物をエタノール溶媒を用いて混合し、この混合物を厚さ16 μm の正極集電体であるアルミニウムシート上に均一に塗布した後、これを120℃の温度で乾燥させてシート状になった正極を作製した。正極材中の厚みは100 μm であった。

(負極の作製)

負極の作製には、市販の黒鉛粉末(平均粒径10 μm)を用い、この負極材料と、イオン伝導助剤および結着剤であるLi塩として LiBF_4 を添加したポリエチレンオキシサイドとポリプロピレンオキシサイドの重合物をエタノール溶媒を用いて混合し、この混合物を負極集電体である厚さ12 μm の銅シートに塗布した後、これを120℃の温度で乾燥さ

せてシート状になった負極を作製した。負極材の厚みは70 μm であった。

(電池の組み立て)

上記の正極、実施例1で作製したシート状固体電解質、負極を順次重ね合わせ、150 $^{\circ}\text{C}$ に加熱後、ロールプレスによる加圧を行ない、25 $\times$ 40 mmのサイズに切り出した。このときセルの厚みは、230 μm であり、真空乾燥後リード線を取り付けたラミネートフィルム中に封入して電池を組み立てた。この電池の内部構造の断面図を図1に示す。

組み立てた電池を、25 $^{\circ}\text{C}$ の室温にて、定電流0.3 mA、充電4.2 V、放電3.0 Vのカットオフ電圧にて充放電測定を行った。初期放電容量は、19.4 mAhであり、20回サイクルを繰り返した後の放電容量は、19.0 mAhと初期の98%の容量を維持していた。

【0085】

[比較例2]

比較例1のシートを電解質シートとして用い、実施例2と同様に電池を組み立て、同じ条件にて充放電測定を行ったが、1 mAh以下の容量しか測定できなかった。

【0086】

[実施例3]

(固体電解質の作製)

実施例1で得られたガラスセラミックス粉末と、Li塩としてLiTFSI（リチウムビストリフルオロメチルスルフォニルイミド）を添加したポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドと2-メトキシエトキシエチルグリシジルエーテルの共重合物を75:25の割合で、エチルメチルケトン溶媒として均一に混合し、離型処理を施したPETフィルム上に塗布し、室温にて乾燥後、130 $^{\circ}\text{C}$ にて真空乾燥を行い、溶媒を揮発除去した。得られた固体電解質シートの上に、さらに離型処理を施したPETフィルムを貼り合せ、再度130 $^{\circ}\text{C}$ に加熱後、ロールプレスによる加圧を行ない固体電解質内に残留している気泡の除去を行った。両面のPETフィルムを剥離し、得られた固体電解質シートの厚さは35 μm であった。

(正極の作製)

正極の活物質には、市販のマンガン酸リチウム LiMn_2O_4 （平均粒径10 μm ）を用い、この正極活物質材料と、電子伝導助剤であるアセチレンブラックと、イオン伝導助剤および結着剤であるLi塩としてLiTFSI（リチウムビストリフルオロメチルスルフォニルイミド）を添加したポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドと2-メトキシエトキシエチルグリシジルエーテルの共重合物をエチルメチルケトン溶媒を用いて混合し、この混合物を厚さ16 μm の正極集電体であるアルミニウムシート上に均一に塗布した後、これを130 $^{\circ}\text{C}$ の温度で乾燥させてシート状になった正極を作製した。正極材中の厚みは100 μm であった。

(負極の作製)

負極の作製には、市販のチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （平均粒径3 μm ）を用い、この負極活物質と、イオン伝導助剤および結着剤であるLi塩としてLiTFSI（リチウムビストリフルオロメチルスルフォニルイミド）を添加したポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドと2-メトキシエトキシエチルグリシジルエーテルの共重合物をエチルメチルケトン溶媒を用いて混合し、この混合物を負極集電体である厚さ12 μm の銅シートに塗布した後、これを130 $^{\circ}\text{C}$ の温度で乾燥させてシート状になった負極を作製した。負極材の厚みは70 μm であった。

(電池の組み立て)

上記の正極、固体電解質シート、負極を順次重ね合わせ、150 $^{\circ}\text{C}$ に加熱後、ロールプレスによる加圧を行ない、25 $\times$ 40 mmのサイズに切り出した。このときセルの厚みは、235 μm であり、真空乾燥後リード線を取り付けたラミネートフィルム中に封入して電池を組み立てた。

組み立てた電池を、25 $^{\circ}\text{C}$ の室温にて、定電流0.2 mA、充電3.0 V、放電1.5 Vのカットオフ電圧にて充放電測定を行った。初期放電容量は、14.7 mAhであり

10

20

30

40

50

、20回サイクルを繰り返した後の放電容量は、14.6 mAhと初期とほぼ同じ容量を維持していた。

【0087】

[比較例3]

ガラスセラミックスを含まないLiTFSI（リチウムビストリフルオロメチルスルフォニルイミド）を添加したポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドと2-メトキシエトキシエチルグリシジルエーテルの共重合物を用いて電解質シートを作製した。実施例3と同様の正極および負極を用いて電池を組み立て、同じ条件にて充放電測定を行ったが、初期放電容量は、13.3 mAhであり実施例3と比較して、少し低い容量であった。これは、電解質シートに伝導度の高いガラスセラミックスを含まないため、イオンの移動抵抗が高いためである。また、比較例3では充放電の試験中に、頻繁に正極と負極の内部短絡が生じ、20サイクルまで試験が行えなかった。これは、電池組み立て時のロールプレスにより、部分的に正極と負極が接触あるいは接触しかかっていたのが原因である。実施例3の電池ではこのような内部短絡は生じないことから、電解質シートに含有されているガラスセラミックス粉末は、良好なスペーサーとして機能していた結果である。

10

実施例3および比較例3で得られたリチウムイオン二次電池の充放電サイクルに伴う放電容量の変化を図2に示した。

【0088】

[実施例4]

（固体電解質の作製）

実施例1で得られたガラスセラミックスを再度湿式のボールミルを用いて粉碎し、平均粒径0.3 μm、最大粒径3 μmのガラスセラミックス微粉末を得た。LiCF₃SO₃（トリフルオロメタンスルホン酸リチウム）を添加したポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドの共重合物を65：35の割合で、THF（テトラヒドロフラン）を溶媒として均一に混合し、離型処理を施したPETフィルム上に塗布し、室温にて乾燥後、110℃にて真空乾燥を行い、溶媒を揮発除去した。得られた複合電解質シート（固体電解質シート）の上に、さらに離型処理を施したPETフィルムを貼り合せ、130℃に加熱後、ロールプレスによる加圧を行ない固体電解質内に残留している気泡の除去を行った。得られた固体電解質シートの厚さは32 μmであった。

20

（正極の作製）

正極の活物質には、市販のコバルト酸リチウムLiCoO₂（平均粒径6 μm）を用い、この正極活物質材料と、電子伝導助剤であるアセチレンブラックと、イオン伝導助剤および結着剤であるLi塩としてLiCF₃SO₃を添加したポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドの共重合物をTHF溶媒を用いて混合し、この混合物を厚さ12 μmの正極集電体であるアルミニウムシート上に均一に塗布した後、これを120℃の温度で乾燥させてシート状になった正極を作製した。正極材の厚みは40 μmであった。

30

（負極の作製）

負極の作製には、市販の黒鉛粉末（平均粒径3 μm）を用い、この負極材料と、イオン伝導助剤および結着剤であるLi塩としてLiCF₃SO₃を添加したポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドの共重合物をTHF溶媒を用いて混合し、この混合物を負極集電体である厚さ10 μmの銅シートに塗布した後、これを120℃の温度で乾燥させてシート状になった負極を作製した。負極材の厚みは30 μmであった。

40

（電池の組み立て）

上記の正極、固体電解質シートの片面の離型処理PETフィルムを剥がし、その面に正極材をロールプレスにて貼り合わせ、その後複合電解質（固体電解質）の反対側の離型処理PETフィルムを剥がし、その面に負極材をロールプレスにて貼り合わせた。その後150℃に加熱し、ロールプレスによる加圧を行ない、25×40 mmのサイズに切り出した。このときセルの厚みは、約116 μmであり、真空乾燥後リード線を取り付けたラミネートフィルム中に封入して電池を組み立てた。

組み立てた電池を、25℃の室温にて、定電流0.2 mAh、充電4.2 V、放電3.

50

0 Vのカットオフ電圧にて充放電測定を行った。初期放電容量は、11.3 mAhであり、20回サイクルを繰り返した後の放電容量は、10.9 mAhと初期容量の約96%以上の容量を維持していた。

【0089】

[比較例4]

リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの替わりに、平均粒径0.3 μmのシリカ粉末を用いて、実施例4と同じ方法にて複合電解質（固体電解質）を作製し、実施例4と同じ正極と負極を用いて電池を組み立て、同条件にて充放電測定を行った。初期放電容量は、8.3 mAhであり、20回サイクルを繰り返した後の放電容量は、7.1 mAhであり、実施例4と比較するとサイクルに伴う劣化も大きい、容量も少ない結果となった。実施例4および比較例4で得られたリチウムイオン二次電池の充放電サイクルに伴う放電容量の変化を図2に示した。実施例4の方が容量が大きい原因としては、高いリチウムイオン伝導性を有するガラスセラミックスが高含有されているため、電解質の伝導度がポリマーのみよりもはるかに高くなった結果、Liイオン移動がスムーズになった結果である。それに対して比較例4では、シリカの添加により、多少の伝導度の向上の効果はあるが、実施例と比較すると極僅かな効果しか得られないという結果である。

【0090】

[比較例5]

（固体電解質の作成）

ガラスセラミックス粉末とリチウム塩としてLiBF₄を添加したポリエチレンオキシドとをアセトン溶媒として均一に混合し、この混合物をキャストシート上に50 μmの厚さに塗布し、これを乾燥し、ロールプレスにかけて厚さ30 μmのシート状の固体電解質を作製した。

（正極の作製）

正極活物質にLiMn₂O₄を用い、この正極活物質材料と導電助剤であるアセチレンブラックとイオン伝導助剤であって主結晶相がLi_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O₁₂であるガラスセラミックス粉末と結着剤とをアセトン溶媒を用いて混合し、この混合物を厚さ10 μmのアルミニウムシートである正極集電体上に厚さが約50 μmになるように塗布して正極層とした。

（負極の作製）

負極活物質にLi₄Ti₅O₁₂を用い、この負極活物質材料と、イオン伝導助剤であるガラスセラミックス粉末と、結着剤であるポリビニリデンフルオライドPVdFとをアセトン溶媒を用いて混合し、この混合物を厚さ10 μmの銅シートである負極集電体上に厚さが約50 μmになるように塗布し、負極集電体の銅シート上に負極層を作製した。

（電池の組み立て）

そして、シート状固体電解質（セパレータ）の両面に、正極層及び負極層を貼り合わせ、ロールプレスにかけて、厚さ150 μmのシート状の電池を作製した。25×40 mmのサイズに切り出し、正極集電体及び負極集電体にリード線を取り付け、実施例4と同じ条件にて充放電サイクル試験を行なった。初期放電容量及び20サイクル後の放電容量を表1に示した。

【0091】

【表1】

実施例4		比較例5	
初期容量 (mAh)	20Cycle後の容量 (mAh)	初期容量 (mAh)	20Cycle後の容量 (mAh)
11.3	10.9	8.5	7.9

【0092】

一般的な電極材のバインダーを用いた比較例5と比較して、実施例4の方が容量は高い

という結果であった。これは、固体電解質においてポリエチレンオキサイド共に他の有機系ポリマーを用いることにより取り扱いの容易性を保ちつつも高いイオン伝導度を実現した結果であり、また、固体電解質の伝導度の高さだけではなく、電解質および電極材に同じ種類のイオン伝導性のポリマーを用いたことにより、イオンの電解質—電極間の界面移動がスムーズになった結果である。

【0093】

[実施例5]

(リチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの作製)

原料として H_3PO_4 、 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 、 Li_2CO_3 、 SiO_2 、 TiO_2 を使用し、これらを酸化物換算のmol%で P_2O_5 を35.0%、 Al_2O_3 を7.5%、 Li_2O を15.0%、 TiO_2 を38.0%、 SiO_2 を4.5%といった組成になるように秤量して均一に混合した後に、白金ポットに入れ、電気炉中1500℃でガラス融液を攪拌しながら3時間加熱溶解した。その後、ガラス融液を流水中に滴下させることにより、フレーク状のガラスを得、このガラスを950℃で12時間の熱処理により結晶化を行うことにより、目的のガラスセラミックスを得た。析出した結晶相は粉末X線回折法により、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y \leq 0.6$) が主結晶相であることが確認された。得られたガラスセラミックスのフレークをボールミルにより粉碎し、平均粒径2 μm 、最大粒径9 μm のガラスセラミックスの微粉体Aを得た。この微粉体Aをさらに湿式ボールミルにて微粉碎し、平均粒径0.2 μm 、最大粒径0.3 μm のガラスセラミックス微粉体を含有するスラリーBを得た。

(固体電解質の作製)

上記で得られたガラスセラミックス粉体Aと、Li塩として LiBF_4 を添加した高分子ポリエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合物を80:20の割合で、エタノールを溶媒として均一に混合し、離型処理を施したPETフィルム上に塗布し、室温にて乾燥後、120℃にて真空乾燥を行い、溶媒を揮発除去した。得られた固体電解質シートの上に、さらに離型処理を施したPETフィルム貼り合せ、150℃に加熱後、ロールプレスによる加圧を行ない固体電解質内に残留している気泡の除去を行った。両面のPETフィルムを剥離し、得られた固体電解質シートの厚さは30 μm であった。このフィルムをステンレスシートで挟み込み、これらのステンレスシートを電極として、リチウムイオン伝導度測定用の試料を作製し、25℃の室温におけるインピーダンス測定を行ない、イオン伝導度を求めた。その結果、イオン伝導度は、 $1.6 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であった。

(正極の作製)

正極の活物質には、市販のコバルト酸リチウム LiCoO_2 (平均粒径6 μm)を用い、この正極活物質材料と、電子伝導助剤であるアセチレンブラック (平均粒径50 nm) を正極活物質に対して5質量%と、結着剤として LiBF_4 を添加したポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドの重合物をエタノール溶媒を用い、2軸のミキサーにて混合した。この混合物を厚さ16 μm の正極集電体であるアルミニウムシート上に均一に塗布した後、これを120℃の温度で乾燥させて正極を作製した。正極合材の厚みは50 μm であった。

(負極の作製)

負極の作製には、市販の黒鉛粉末 (平均粒径10 μm)を用い、この負極材料と LiBF_4 を添加したポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドの重合物をエタノール溶媒を用い、2軸のミキサーにて混合した。この混合物を負極集電体である厚さ12 μm の銅シートに塗布した後、これを120℃の温度で乾燥させてシート状になった負極を作製した。負極合材の厚みは40 μm であった。

(電池の組み立て)

上記の正極、電解質、負極を順次重ね合わせ、150℃に加熱後、ロールプレスによる加圧を行ない、 $25 \times 40 \text{ mm}$ のサイズに切り出した。このときセルの厚みは、130 μm であり、真空乾燥後リード線を取り付けたラミネートフィルム中に封入して電池を組み

立てた。この電池の内部構造の断面図を図1に示す。

組み立てた電池を、 25°C の室温にて、定電流 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 、充電 4.2V 、放電 3.0V のカットオフ電圧にて充放電測定を行った。初期放電容量は 12.2mAh であり、 20 回サイクルを繰り返した後の放電容量は、 11.3mAh と初期の 92% の容量を維持していた。

【0094】

[実施例6]

正極および負極にガラスセラミックスの微粉体スラリーBを正極活物質および負極活物質に対して固形分でそれぞれ 20 質量%を含有させ、その他は実施例5と同じ構成の電池を組み立て、実施例5と同じ条件にて充放電測定を行った。初期放電容量は、 13.8mAh であり、 20 回サイクルを繰り返した後の放電容量は、 13.2mAh と初期の 96% の容量を維持していた。

【0095】

実施例5と実施例6の充放電サイクルに伴う放電容量の変化を図4に示した。実施例5、6は初期放電容量も大きく、充放電サイクルに伴う容量劣化も小さい。正極と負極にリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを含有させた実施例6は特に良好な値を示した。

【0096】

[実施例7]

(固体電解質の作製)

実施例5で得られたガラスセラミックス粉体Aと、Li塩としてLiTFSIを添加した高分子ポリエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの共重合物を $75:25$ の割合で、エタノールを溶媒として均一に混合し、離型処理を施したPETフィルム上に塗布し、室温にて乾燥後、 120°C にて真空乾燥を行い、溶媒を揮発除去した。得られた固体電解質シートの上に、さらに離型処理を施したPETフィルム貼り合せ、 130°C に加熱後、ロールプレスによる加圧を行ない固体電解質内に残留している気泡の除去を行った。両面のPETフィルムを剥離し、得られた固体電解質シートの厚さは $26\mu\text{m}$ であった。

(正極の作製)

正極合材の作製には、市販の流動造粒装置を用いた。電子伝導助剤であるケッチェンブラック（平均粒径 40nm ）を正極活物質に対して 5 質量%と、イオン伝導助剤であるガラスセラミックスの微粉体スラリーB（実施例5にて作製）を正極活物質に対して固形分で 5 質量%および結着剤としてLiTFSIを添加したポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドの重合物をエタノール溶媒を用いたスプレー懸濁液を調整した。

正極の活物質には、市販のマンガン酸リチウム LiMn_2O_4 （平均粒径 $10\mu\text{m}$ ）を用い、この正極活物質材料を流動造粒装置に入れ、 90°C の温度で流動している正極活物質に対して調整したスプレー懸濁液を噴霧し、溶媒であるエタノールを揮発させることにより、活物質の粒子表面に電子伝導助剤とイオン伝導助剤を固定した。この表面を覆われた正極合材を再度エタノールを用いて軽く分散させ、厚さ $20\mu\text{m}$ の正極集電体であるアルミニウムシート上に均一に塗布した後、これを再度 120°C の温度で乾燥させて正極を作製した。正極合材の厚みは $65\mu\text{m}$ であった。

(負極の作製)

負極合材の作製には、正極と同様市販の流動造粒装置を用いた。電子伝導助剤であるケッチェンブラック（平均粒径 40nm ）を負極活物質に対して 5 質量%と、イオン伝導助剤であるガラスセラミックスの微粉体スラリーB（実施例5にて作製）を負極活物質に対して固形分で 5 質量%および結着剤としてLiTFSIを添加したポリエチレンオキサイドとポリプロピレンオキサイドの重合物をエタノール溶媒を用いたスプレー懸濁液を調整した。

負極の活物質には、市販のチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を造粒し、平均粒径 $3\mu\text{m}$ に揃えたものを用いた。この負極活物質を流動造粒装置に入れ、 90°C の温度で流動している負極活物質に対して調整したスプレー懸濁液を噴霧し、溶媒であるエタノールを揮発させることにより、活物質の粒子表面に電子伝導助剤とイオン伝導助剤を固定した

。この表面を覆われた負極合材を再度エタノールを用いて軽く分散させ、厚さ $18\text{ }\mu\text{m}$ の負極集電体である銅シート上に均一に塗布した後、これを再度 120°C の温度で乾燥させて正極を作製した。正極合材の厚みは $50\text{ }\mu\text{m}$ であった。

(電池の組み立て)

上記の正極、電解質、負極を順次重ね合わせ、 150°C に加熱後、ロールプレスによる加圧を行ない、 $25\times 40\text{ mm}$ のサイズに切り出した。このときセルの厚みは、 $175\text{ }\mu\text{m}$ であり、真空乾燥後リード線を取り付けたラミネートフィルム中に封入して電池を組み立てた。

組み立てた電池を、 25°C の室温にて、定電流 $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、充電 3.5 V 、放電 2.0 V のカットオフ電圧にて充放電測定を行った。初期放電容量は、 18.9 mAh であり、 20 回サイクルを繰り返した後の放電容量は、 18.0 mAh と初期の 95% の容量を維持していた。

10

【0097】

[実施例8]

実施例5で作製した平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ のガラスセラミックスの微粉体A（平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ ）を正極・負極のイオン伝導助剤として活物質に対し 10 質量%用い、実施例7と同様の電池を作製した。

組み立てた電池を、 25°C の室温にて、定電流 $0.2\text{ mA}/\text{cm}^2$ 、充電 3.5 V 、放電 2.0 V のカットオフ電圧にて充放電測定を行った。初期放電容量は、 13.7 mAh であり、 20 回サイクルを繰り返した後の放電容量は、 9.6 mAh と初期の 70% の容量を維持していた。

20

【0098】

実施例7と実施例8の充放電サイクルに伴う放電容量の変化を図5に示した。

実施例7、8は初期放電容量も大きく、充放電サイクルに伴う容量劣化も小さい。正極と負極に含有させたりチウムイオン伝導性ガラスセラミックスの平均粒径が小さい実施例7は特に良好な値を示した。

【0099】

[実施例9]

(正極の作製)

正極合材の作製には、市販のスプレードライ装置を用いた。正極の活物質として、コバルト置換したコバルト酸リチウム $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ （平均粒径 $3\text{ }\mu\text{m}$ ）と、電子伝導助剤としてカーボンナノファイバー（平均径 80 nm ）を正極活物質に対して 2 質量%と、平均粒径 50 nm の SiO_2 微粉体を正極活物質に対して 4 質量%と、および結着剤として LiTFSI を添加したポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの重合物をメタノールとエタノールの混合溶媒を用いて混合し懸濁液を調整した。この懸濁液を攪拌しながらスプレードライ装置にてスプレー乾燥し、溶媒を揮発させることにより、活物質の粒子表面に電子伝導助剤とイオン伝導助剤を固定した。この表面を覆われた正極合材をエタノール溶媒を用いて軽く分散させ、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の正極集電体であるアルミニウムシート上に均一に塗布した後、これを再度 120°C の温度で乾燥させて正極を作製した。正極合材の厚みは $45\text{ }\mu\text{m}$ であった。

30

40

(負極の作製)

負極合材の作製には、正極材と同じ市販のスプレードライ装置を用いた。負極の活物質として市販のチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を造粒し、平均粒径を $3\text{ }\mu\text{m}$ としたものと、電子伝導助剤としてカーボンナノファイバー（平均径 80 nm ）を負極活物質に対して 2 質量%と、平均粒径 50 nm の SiO_2 微粉体を負極活物質に対して 3 質量%と、および結着剤として LiTFSI を添加したポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの重合物をメタノールとエタノールの混合溶媒を用いて混合し懸濁液を調整した。この懸濁液を攪拌しながらスプレードライ装置にてスプレー乾燥し、溶媒を揮発させることにより、活物質の粒子表面に電子伝導助剤とイオン伝導助剤を固定した。この表面を覆われた負極合材をエタノール溶媒を用いて軽く分散させ、厚さ $20\text{ }\mu\text{m}$ の負極集電

50

体である銅シート上に均一に塗布した後、これを再度 120°C の温度で乾燥させて負極を作製した。負極合材の厚みは $45\text{ }\mu\text{m}$ であった。

(電池の組み立て)

上記の正極、実施例 7 にて作製した電解質、上記の負極を順次重ね合わせ、 150°C に加熱後、ロールプレスによる加圧を行ない、 $25\times 40\text{ mm}$ のサイズに切り出した。このときセルの厚みは、 $175\text{ }\mu\text{m}$ であり、真空乾燥後リード線を取り付けたラミネートフィルム中に封入して電池を組み立てた。

組み立てた電池を、 25°C の室温にて、定電流 0.2 mA/cm^2 、充電 3.5 V 、放電 2.0 V のカットオフ電圧にて充放電測定を行った。初期放電容量は、 15.5 mAh であり、20 回サイクルを繰り返した後の放電容量は、 12.4 mAh と初期の 80% 程度の容量を維持していた。

10

【0100】

[実施例 10]

実施例 9 の電池において、正極および負極にそれぞれ含まれる SiO_2 微粉体の代わりに、イオン伝導助剤としてガラスセラミックスの微粉末粉体スラリー B (実施例 5 にて作製) を正極活物質に対して固形分で 4 質量%と、負極活物質に対して固形分で 3 質量%とを正極および負極のそれぞれに用いた電池を作製し、実施例 8 と同じ条件にて充放電測定を行った。初期放電容量は、 18.6 mAh であり、20 回サイクルを繰り返した後の放電容量は、 17.7 mAh と初期の 95% の容量を維持していた。

20

【0101】

実施例 9 と実施例 10 の充放電サイクルに伴う放電容量の変化を図 6 に示した。

実施例 9、10 は初期放電容量も大きく、充放電サイクルに伴う容量劣化も小さい。正極と負極にリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを含有させた実施例 10 は特に良好な値を示した。

【0102】

[比較例 6]

実施例 9 の電池において、固体電解質に含まれるガラスセラミックス粉体 A の代わりに、リチウムイオン伝導性セラミックスである LiI を平均粒径 $2\text{ }\mu\text{m}$ に粉砕したものを同量含む電池を組み立て、実施例 9 と同じ条件にて充放電測定を行った。初期放電容量は、 10.2 mAh であり、20 回サイクルを繰り返した後の放電容量は、 6.1 mAh と初期の 60% 程度の容量しかなかった。

30

【0103】

以上述べたように、本発明のリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを含有した固体電解質を備えたリチウムイオン二次電池は、高出力であり充放電サイクル特性も良好であった。また、従来のリチウムイオン二次電池と比較して、有機電解液を含まないため、安全な電池が実現した。

また、固体電解質に用いるバインダーにリチウムイオン伝導性を付与させたポリマーを用い、該ポリマーの構成を特定のものとすることにより、高出力であり充放電サイクル特性も良好なリチウムイオン電池を実現することができた。

【0104】

40

さらに、本発明のリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを電極中に含有したリチウムイオン二次電池は、有機電解液を含まない全固体電池であっても高出力であり充放電サイクル特性も良好な電池が実現した。

【産業上の利用可能性】

【0105】

有機ポリマーおよびリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを含有する本発明の電解質は、リチウムイオン伝導性が高く、電気化学的に安定であるため、リチウムイオン二次電池用の電解質だけではなく、リチウム一次電池やハイブリッドキャパシタと称される電気化学キャパシタ、色素増感型太陽電池、リチウムイオンを電荷移動担体とする他の電気化学素子への応用も可能である。

50

【0106】

以下にその他の電気化学素子としての例をいくつか挙げる。

電解質上に、任意の感応電極を取り付けることにより、様々なガスセンサーや検知器に応用することができる。例えば、炭酸塩を電極にすると炭酸ガスセンサー、硝酸塩を含む電極にすると NO_x センサー、硫酸塩を含む電極にすると SO_x センサーに応用することができる。また、電解セルを組むことにより、排ガス中に含まれる NO_x 、 SO_x 等の分解・捕集装置用の電解質にも応用できる。

【0107】

電解質上に Li イオンの挿脱離により着色または変色する無機化合物または有機化合物を取り付け、その上にITOなどの透明電極を取り付けることによりエレクトロクロミック素子を構成することが可能であり、消費電力が少なく、メモリー性のあるエレクトロクロミックディスプレイを提供することができる。

10

【0108】

本発明の電解質のイオン伝導経路は、リチウムイオンに最適なサイズとなっているため、他のアルカリイオンが存在している場合でもリチウムイオンを選択的に通すことができる。そのため、リチウムイオン選択捕集装置の隔膜または Li イオン選択電極用隔膜として使用することができる。また、透過するリチウムイオンの速度は、イオンの質量が小さいほど速いため、リチウムイオンの同位体分離に適用することができる。これにより核融合炉燃料のトリチウム生成ブランケット材に必要な濃縮 6Li （天然存在比で7.42%）の濃縮および分離が可能になる。

20

【0109】

電解質および電極材に含有しているリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス粉末は、リチウムイオン伝導性が高く、電気化学的に安定であるため、他の樹脂や塗料に練り込むことにより、イオン伝導性付与、帯電防止、表面電位制御等の添加剤として使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0110】

【図1】本発明のリチウムイオン二次電池の内部構造を示した断面説明図である。

【図2】実施例3及び比較例3で得られたリチウムイオン二次電池の充放電サイクルに伴う放電容量の変化である。

30

【図3】実施例4及び比較例4で得られたリチウムイオン二次電池の充放電サイクルに伴う放電容量の変化である。

【図4】実施例5及び実施例6で得られたリチウムイオン二次電池の充放電サイクルに伴う放電容量の変化である。

【図5】実施例7及び実施例8で得られたリチウムイオン二次電池の充放電サイクルに伴う放電容量の変化である。

【図6】実施例9及び実施例10で得られたリチウムイオン二次電池の充放電サイクルに伴う放電容量の変化である。

【符号の説明】

【0111】

40

1：正極集電体

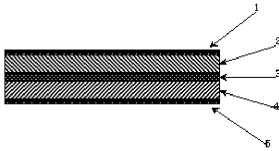
2：正極合材

3：複合電解質（固体電解質）

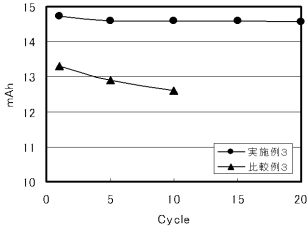
4：負極合材

5：負極集電体

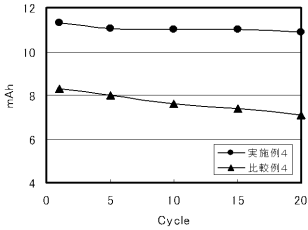
【図 1】



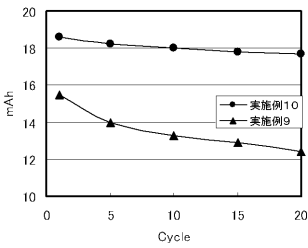
【図 2】



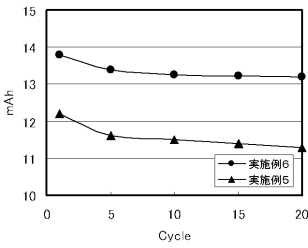
【図 3】



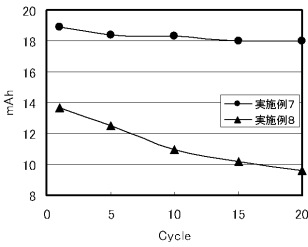
【図 6】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 G	11/56	(2013.01)	H 0 1 G	9/00	3 0 1 G
H 0 1 B	1/06	(2006.01)	H 0 1 B	1/06	A
G 0 1 N	27/406	(2006.01)	G 0 1 N	27/58	Z

(56)参考文献 特開2004-185862 (JP, A)
 特開平06-140052 (JP, A)
 特開2003-346901 (JP, A)
 特開2002-305025 (JP, A)
 特開2002-042876 (JP, A)
 特開2001-243983 (JP, A)
 特開平10-233339 (JP, A)
 特開2002-352850 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M	1 0 / 0 5 6
G 0 1 N	2 7 / 4 0 6
H 0 1 B	1 / 0 6
H 0 1 G	9 / 0 3 8
H 0 1 M	4 / 1 3
H 0 1 M	4 / 6 2
H 0 1 M	1 0 / 0 5 2
H 0 1 M	1 4 / 0 0