

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5333658号
(P5333658)

(45) 発行日 平成25年11月6日 (2013. 11. 6)

(24) 登録日 平成25年8月9日 (2013. 8. 9)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/485 (2010. 01)

H O 1 M 4/485

H O 1 M 4/131 (2010. 01)

H O 1 M 4/131

H O 1 M 10/0525 (2010. 01)

H O 1 M 10/0525

請求項の数 11 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2012-506713 (P2012-506713)
 (86) (22) 出願日 平成22年3月25日 (2010. 3. 25)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2010/055201
 (87) 国際公開番号 W02011/117993
 (87) 国際公開日 平成23年9月29日 (2011. 9. 29)
 審査請求日 平成23年12月8日 (2011. 12. 8)

(73) 特許権者 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (74) 代理人 100101203
 弁理士 山下 昭彦
 (74) 代理人 100104499
 弁理士 岸本 達人
 (74) 代理人 100129838
 弁理士 山本 典輝
 (72) 発明者 大木 栄幹
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 (72) 発明者 川本 浩二
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池用活物質および電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

Y 元素、Ba 元素、Cu 元素およびO 元素を含有し、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 結晶相 (δ は $0 < \delta < 0.5$ を満たす) を含有することを特徴とする電池用活物質。

【請求項 2】

前記 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 結晶相を主体として含有することを特徴とする請求の範囲第 1 項に記載の電池用活物質。

【請求項 3】

金属 Li に対する Li 挿入脱離電位が 1.4 V 以下であることを特徴とする請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載の電池用活物質。

【請求項 4】

Y 元素、Ba 元素、Cu 元素およびO 元素を含有し、結晶質であり、かつ、金属 Li に対する Li 挿入脱離電位が 1.4 V 以下であることを特徴とする電池用活物質。

【請求項 5】

負極活物質であることを特徴とする請求の範囲第 1 項から第 4 項までのいずれかに記載の電池用活物質。

【請求項 6】

正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、前記正極活物質層および前記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有する電池であって、前記正極活物質または前記負極活物質が、請求の範囲第 1 項から第 5 項までのいずれか

に記載の電池用活物質であることを特徴とする電池。

【請求項 7】

前記負極活物質が、前記電池用活物質であることを特徴とする請求の範囲第 6 項に記載の電池。

【請求項 8】

前記負極活物質層における前記電池用活物質の含有量が、40 重量%以上であることを特徴とする請求の範囲第 7 項に記載の電池。

【請求項 9】

前記正極活物質が、金属 Li に対する Li 挿入脱離電位が 4.6 V ~ 4.8 V の範囲内にある活物質であることを特徴とする請求の範囲第 7 項または第 8 項に記載の電池。

10

【請求項 10】

金属 Li に対する前記正極活物質の Li 挿入脱離電位と、金属 Li に対する前記負極活物質の Li 挿入脱離電位との差が、3.3 V ~ 4.1 V の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第 7 項から第 9 項までのいずれかに記載の電池。

【請求項 11】

リチウム電池であることを特徴とする請求の範囲第 6 項から第 10 項までのいずれかに記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、例えばリチウム電池の負極活物質として有用な電池用活物質、およびそれを用いた電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム電池は、高い起電力および高エネルギー密度を有するため、情報関連機器、通信機器の分野で広く実用化されている。一方、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車やハイブリッド自動車の開発が急がれており、これらの電源としても、リチウム電池が検討されている。リチウム電池は、一般的に、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、正極活物質層および負極活物質層の間に形成された電解質層とを有する。

30

【0003】

従来、リチウム電池の負極活物質としてカーボン材料（例えばグラファイト）が用いられている。しかしながら、カーボン材料は熱安定性が低く、安全性の面から、より熱安定性の高い活物質が求められている。ここで、特許文献 1 においては、チタン酸リチウム（LTO）を負極活物質として用いた非水電解質電池が開示されている。LTO は酸化物であるため、従来のカーボン材料よりも熱安定性が高く、安全性の面で有利である。

【0004】

しかしながら、LTO は、金属 Li に対する Li 挿入脱離電位（酸化還元電位）が約 1.5 V であり、従来のカーボン材料（約 0.3 V）に比べて高いため、得られる電池の電池電圧が小さくなる。電池電圧は、例えば、正極活物質の Li 挿入脱離電位と、負極活物質の Li 挿入脱離電位との差で定義できるため、負極活物質の Li 挿入脱離電位が高くなると、同じ正極活物質を用いた条件では、電池電圧が小さくなるという問題がある。

40

【0005】

また、特許文献 2 においては、コバルト酸リチウム等の正極活物質を含む正極体と、上記正極体に密着する集電体とを備える非水系二次電池用正極であって、上記集電体として $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ を用いた非水系二次電池用正極が開示されている。また、特許文献 3 においては、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ を正極活物質層の導電化材として用いることが開示されている。 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ は、90 K 程度で超伝導現象を示す化合物として知られており、常温でも高い電子伝導性を有するため、集電体および導電化材として用いることができる。しかしながら、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ が、活物質として機能するこ

50

とは全く知られておらず、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ の電位についても全く検討されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2008-123787号公報

【特許文献2】特開2000-251877号公報

【特許文献3】特開2000-082464号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、熱安定性が高く、電位の低い電池用活物質を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記目的を達成するために、本発明においては、Y元素、Ba元素、Cu元素およびO元素を含有し、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相（ δ は0 δ 0.5を満たす）を含有することを特徴とする電池用活物質を提供する。

【0009】

本発明によれば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相を有することから、電位の低い電池用活物質とすることができる。そのため、本発明の電池用活物質は、例えば負極活物質として有用である。さらに、本発明の電池用活物質をリチウム電池の負極活物質として用いた場合、従来のLTOよりもLi挿入脱離電位を低くすることができるので、従来よりも電池電圧の大きいリチウム電池を得ることができる。また、本発明の電池用活物質は、O元素を有し、酸化物としての挙動を示すため、従来のカーボン材料よりも熱安定性が優れているという利点を有する。

20

【0010】

上記発明においては、上記 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相を主体として含有することが好ましい。より電位の低い電池用活物質とすることができるからである。

【0011】

30

上記発明においては、金属Liに対するLi挿入脱離電位が1.4V以下であることが好ましい。本発明の電池用活物質をリチウム電池の負極活物質として用いた場合に、従来のLTO（Li挿入脱離電位1.5V）を負極活物質として用いた場合と比べて、電池電圧を大きくすることができるからである。

【0012】

また、本発明においては、Y元素、Ba元素、Cu元素およびO元素を含有し、結晶質であり、かつ、金属Liに対するLi挿入脱離電位が1.4V以下であることを特徴とする電池用活物質を提供する。

【0013】

本発明によれば、金属Liに対するLi挿入脱離電位が所定の値以下であることから、電位の低い電池用活物質とすることができる。また、本発明の電池用活物質は、O元素を有し、酸化物としての挙動を示すため、従来のカーボン材料よりも熱安定性が優れているという利点を有する。

40

【0014】

上記発明においては、上記電池用活物質が、負極活物質であることが好ましい。例えば、本発明の電池用活物質をリチウム電池の負極活物質として用いた場合に、従来のLTOを負極活物質として用いた場合と比べて、電池電圧を大きくすることができるからである。

【0015】

また、本発明においては、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有す

50

る負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有する電池であって、上記正極活物質または上記負極活物質が、上述した電池用活物質であることを特徴とする電池を提供する。

【0016】

本発明によれば、熱安定性に優れた電池用活物質を用いることにより、安全性に優れた電池とすることができる。また、特に負極活物質層が電池用活物質を含有する場合には、電池電圧の大きい電池を得ることができる。

【0017】

上記発明においては、上記負極活物質が、上記電池用活物質であることが好ましい。例えば、本発明の電池がリチウム電池である場合に、従来のLTOを負極活物質として用いた電池に比べて、電池電圧を大きくすることができるからである。

10

【0018】

上記発明においては、上記負極活物質層における上記電池用活物質の含有量が、40重量%以上であることが好ましい。高容量の電池を得ることができるからである。

【0019】

上記発明においては、上記正極活物質が、金属Liに対するLi挿入脱離電位が4.6V~4.8Vの範囲内にある活物質であることが好ましい。このような正極活物質と、上述した電池用活物質（負極活物質）とを組み合わせることで、電池電圧3.3V~4.1Vの電池を容易に得ることができるからである。

20

【0020】

上記発明においては、金属Liに対する上記正極活物質のLi挿入脱離電位と、金属Liに対する上記負極活物質のLi挿入脱離電位との差が、3.3V~4.1Vの範囲内であることが好ましい。現在広く普及している機器（電池電圧3.6Vの電池を搭載する機器）に、設計変更することなく、本発明の電池を適用することができるからである。

【0021】

上記発明においては、上記電池が、リチウム電池であることが好ましい。電池電圧の大きい電池とすることができるからである。

【発明の効果】

【0022】

本発明においては、熱安定性が高く、電位の低い電池用活物質を提供することができるという効果を奏する。

30

【図面の簡単な説明】

【0023】

【図1】本発明の電池の一例を示す概略断面図である。

【図2】第一の評価用電池の充放電特性の評価結果である。

【図3】第二の評価用電池の充放電特性の評価結果である。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明の電池用活物質および電池について、詳細に説明する。

【0025】

40

A. 電池用活物質

まず、本発明の電池用活物質について説明する。本発明の電池用活物質は、2つの実施態様に大別することができる。以下、本発明の電池用活物質について、第一実施態様と、第二実施態様とに分けて説明する。

【0026】

1. 第一実施態様

本発明の電池用活物質の第一実施態様について説明する。第一実施態様の電池用活物質は、Y元素、Ba元素、Cu元素およびO元素を含有し、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 結晶相（ δ は0.5を満たす）を含有することを特徴とするものである。

【0027】

50

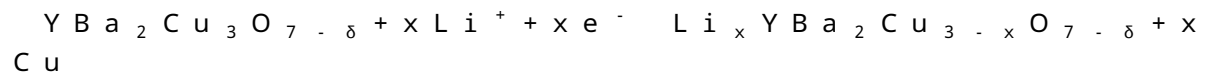
本実施態様によれば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相を有することから、電位の低い電池用活物質とすることができる。そのため、本実施態様の電池用活物質は、例えば負極活物質として有用である。さらに、本実施態様の電池用活物質をリチウム電池の負極活物質として用いた場合、従来の LTO よりも Li 挿入脱離電位を低くすることができるので、従来よりも電池電圧の大きいリチウム電池を得ることができる。また、本実施態様の電池用活物質は、O 元素を有し、酸化物としての挙動を示すため、従来のカーボン材料よりも熱安定性が優れているという利点を有する。

【0028】

また、上述したように、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相を有する材料を、集電体や導電化材として用いることは知られていたが、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相において、金属イオン（例えば Li イオン）が挿入脱離し、活物質として機能することは全く知られていなかった。本発明者等は、このような状況の中で、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相を有する材料が、意外にも活物質としての機能を有し、さらに、その電位が低いことを見出したのである。

【0029】

本実施態様の電池用活物質は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相を含有するものである。ここで、上記結晶相における理想的な結晶構造は、7 個の O サイトに O 元素を有するものであるが、実際の結晶構造では、全ての O サイトに O 元素が位置しない場合もある。そのため、その酸素欠損を δ で表現している。また、酸素欠損が生じていることで、電子伝導性が高くなっていると考えられる。これらを考慮して、本実施態様においては、 δ を $0 < \delta < 0.5$ の関係を満たすものとし、 δ は $0 < \delta < 0.3$ の関係を満たすことが好ましい。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相の存在は、X 線回折 (XRD) 等により確認することができる。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相は、ペロブスカイト型構造の結晶相に該当するものと考えられる。また、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相と、金属イオン（例えば Li イオン）との反応は、以下の通りであると考えられ、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相は、いわゆるコンバージョン型の活物質として機能すると考えられる。



【0030】

また、本実施態様の電池用活物質は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相の割合が多いことが好ましく、具体的には $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相を主体として含有することが好ましい。より電位の低い電池用活物質とすることができるからである。ここで、「 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相を主体とする」とは、電池用活物質に含まれる結晶相の中で、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相の割合が最も大きいことをいう。電池用活物質に含まれる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相の割合は、50 mol % 以上であることが好ましく、70 mol % 以上であることがより好ましく、90 mol % 以上であることがさらに好ましい。また、本実施態様の電池用活物質は、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相のみから構成されるもの（単相の活物質）であっても良い。なお、電池用活物質に含まれる $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 結晶相の割合は、例えば、金属 Li を対極とした電池を作製し、その容量を測定することにより決定することができる。

【0031】

本実施態様の電池用活物質は、金属 Li に対する Li 挿入脱離電位が 1.5 V 以下であることが好ましく、1.4 V 以下であることがより好ましく、1.3 V 以下であることがさらに好ましく、1.2 V 以下であることが特に好ましい。本実施態様の電池用活物質をリチウム電池の負極活物質として用いた場合に、従来の LTO (Li 挿入脱離電位 1.5 V) を負極活物質として用いた場合と比べて、電池電圧を大きくすることができるからである。一方、本実施態様の電池用活物質は、金属 Li に対する Li 挿入脱離電位が 0.5 V 以上であることが好ましい。本実施態様においては、電池用活物質の Li 挿入脱離電位を、Li 挿入電位および Li 脱離電位の平均値と定義することができる。また、Li 挿入電位および Li 脱離電位は、サイクリックボルタンメトリ (CV) 法により決定すること

10

20

30

40

50

ができる。

【0032】

本実施態様の電池用活物質は、正極活物質として用いても良く、負極活物質として用いても良いが、後者であることが好ましい。例えば、本実施態様の電池用活物質をリチウム電池の負極活物質として用いた場合に、従来のLTOを負極活物質として用いた場合と比べて、電池電圧を大きくすることができるからである。

【0033】

また、本実施態様の電池用活物質は、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 結晶相の割合が多くなる程、電子伝導性が向上する傾向にある。活物質自身の電子伝導性が高ければ、導電化材の使用量を低減することができ、それに伴い、活物質の使用量を増加させることができる。その結果、電池の高容量化を図ることができるという利点がある。本実施態様の電池用活物質の電子伝導度(室温)は、例えば $10^{-5} S/cm$ 以上であることが好ましく、 $10^{-3} S/cm$ 以上であることがより好ましい。

10

【0034】

本実施態様の電池用活物質の形状は、粒子状であることが好ましい。また、電池用活物質の平均粒径は、例えば $1nm \sim 100\mu m$ の範囲内、中でも $10nm \sim 30\mu m$ の範囲内であることが好ましい。

【0035】

本実施態様の電池用活物質は、金属(金属イオン)が挿入脱離可能であるため、種々の電池の活物質として利用可能である。上記電池の種類としては、例えばリチウム電池、ナトリウム電池、マグネシウム電池およびカルシウム電池等を挙げることができ、中でも、リチウム電池およびナトリウム電池が好ましく、特にリチウム電池が好ましい。さらに、本実施態様の電池用活物質は、一次電池に用いられる活物質であっても良く、二次電池に用いられる活物質であっても良いが、後者であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。

20

【0036】

また、本実施態様の電池用活物質の製造方法は、上述した電池用活物質を得ることができる方法であれば特に限定されるものではない。本実施態様の電池用活物質の製造方法としては、例えば固相法を挙げることができる。固相法の具体例としては、 Y_2O_3 、 $BaCO_3$ およびCuOを、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 結晶相が得られる割合で混合し、空气中で、加熱する方法を挙げることができる。また、例えば Y_2O_3 、 $BaCO_3$ およびCuOを、 $Y_2O_3 : BaCO_3 : CuO = 1 : 4 : 6$ のモル比で混合すれば、 $Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$ のモル比とすることができる。

30

【0037】

2. 第二実施態様

次に、本発明の電池用活物質の第二実施態様について説明する。第二実施態様の電池用活物質は、Y元素、Ba元素、Cu元素およびO元素を含有し、結晶質であり、かつ、金属Liに対するLi挿入脱離電位が $1.4V$ 以下であることを特徴とするものである。

【0038】

本実施態様によれば、金属Liに対するLi挿入脱離電位が所定の値以下であることから、電位の低い電池用活物質とすることができる。そのため、本実施態様の電池用活物質は、例えば電池の負極活物質として有用である。さらに、本実施態様の電池用活物質をリチウム電池の負極活物質として用いた場合、従来のLTOよりもLi挿入脱離電位を低くすることができるので、従来よりも電池電圧の大きいリチウム電池を得ることができる。また、本実施態様の電池用活物質は、O元素を有し、酸化物としての挙動を示すため、従来のカーボン材料よりも熱安定性が優れているという利点を有する。

40

【0039】

本実施態様の電池用活物質は、通常、金属Liに対するLi挿入脱離電位が $1.4V$ 以下であることを大きな特徴とするが、Li挿入脱離電位の好ましい範囲や測定方法等については、上記「1. 第一実施態様」に記載した内容と同様である。

50

【 0 0 4 0 】

また、本実施態様の電池用活物質は、ペロブスカイト型構造の結晶相を有することが好ましく、酸素欠損型のペロブスカイト型構造の結晶相を有することがより好ましい。特に、本実施態様の電池用活物質は、上記結晶相を主体として含有することが好ましい。

【 0 0 4 1 】

また、本実施態様の電池用活物質の物性、製造方法およびその他の事項については、上記「 1 . 第一実施態様」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

【 0 0 4 2 】

B . 電池

次に、本発明の電池について説明する。本発明の電池は、正極活物質を含有する正極活物質層と、負極活物質を含有する負極活物質層と、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成された電解質層とを有する電池であって、上記正極活物質または上記負極活物質が、上述した電池用活物質であることを特徴とするものである。

【 0 0 4 3 】

図 1 は、本発明の電池の一例を示す概略断面図である。図 1 に示される電池 1 0 は、正極活物質層 1 と、負極活物質層 2 と、正極活物質層 1 および負極活物質層 2 の間に形成された電解質層 3 と、正極活物質層 1 の集電を行う正極集電体 4 と、負極活物質層 2 の集電を行う負極集電体 5 と、これらの部材を収納する電池ケース 6 とを有するものである。本発明の電池は、正極活物質層 1 または負極活物質層 2 が、上記「 A . 電池用活物質」に記載した電池用活物質を含有することを大きな特徴とする。

【 0 0 4 4 】

本発明によれば、熱安定性に優れた電池用活物質を用いることにより、安全性に優れた電池とすることができる。また、特に負極活物質層が電池用活物質を含有する場合には、電池電圧の大きい電池を得ることができる。

以下、本発明の電池について、構成ごとに説明する。

【 0 0 4 5 】

1 . 負極活物質層

まず、本発明における負極活物質層について説明する。本発明における負極活物質層は、少なくとも負極活物質を含有する層である。また、負極活物質層は、負極活物質の他に、導電化材、結着材および固体電解質材料の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明の電池が固体電解質層を有する固体電池である場合は、負極活物質層が固体電解質材料を含有することが好ましい。固体電解質層は液体電解質層（電解液）に比べて、負極活物質層の内部に浸透しにくく、負極活物質層の内部のイオン伝導性が低くなる可能性があるからである。固体電解質材料を添加することで、負極活物質層のイオン伝導性を容易に向上させることができる。

【 0 0 4 6 】

本発明においては、負極活物質が、上記「 A . 電池用活物質」に記載した電池用活物質であることが好ましい。例えば、本発明の電池がリチウム電池である場合に、従来の L T O を負極活物質として用いた電池に比べて、電池電圧を大きくすることができるからである。一方、本発明においては、正極活物質に上述した電池用活物質を用いて、負極活物質に従来の活物質を用いても良い。この場合、負極活物質として、上述した電池用活物質よりも電位が低い活物質を用いる必要がある。さらに、上述した電池用活物質は、伝導イオンとなり得る金属元素（例えば L i 元素）を含有していないため、負極活物質が、その金属元素を含有していることが好ましい。特に、本発明の電池が、リチウム電池であり、かつ、上述した電池用活物質を正極活物質として含有する場合は、用いられる負極活物質として、金属 L i および L i 合金等の L i 含有活物質を用いることが好ましい。

【 0 0 4 7 】

導電化材の材料としては、所望の電子伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば炭素材料を挙げることができる。さらに、炭素材料としては、具体的には、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンブラック、コークス、炭素繊維

10

20

30

40

50

維、黒鉛を挙げることができる。また、結着材の材料としては、化学的、電氣的に安定なものであれば特に限定されるものではないが、例えばポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）等のフッ素系結着材、および、スチレンブタジエンゴム等のゴム系結着材等を挙げることができる。また、固体電解質材料としては、所望のイオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、酸化物固体電解質材料、硫化物固体電解質材料を挙げることができる。なお、固体電解質材料については、後述する「３．電解質層」で詳細に説明する。

【 0 0 4 8 】

負極活物質層における負極活物質の含有量は、容量の観点からはより多いことが好ましい。具体的には、負極活物質の含有量が、４０重量％以上であることが好ましく、４５重量％以上であることがより好ましく、５０重量％以上であることがさらに好ましい。一方、負極活物質の含有量は、９９重量％以下であることが好ましく、９５重量％以下であることがより好ましい。また、導電化材の含有量は、所望の電子伝導性を確保できれば、より少ないことが好ましく、例えば１重量％～３０重量％の範囲内であることが好ましい。また、結着材の含有量は、負極活物質等を安定に固定化できれば、より少ないことが好ましく、例えば１重量％～３０重量％の範囲内であることが好ましい。また、固体電解質材料の含有量は、所望のイオン伝導性を確保できれば、より少ないことが好ましく、例えば１重量％～４０重量％の範囲内であることが好ましい。

10

【 0 0 4 9 】

また、負極活物質層の厚さは、電池の構成によって大きく異なるものであるが、例えば

20

０．１μm～１０００μmの範囲内であることが好ましい。

【 0 0 5 0 】

２．正極活物質層

次に、本発明における正極活物質層について説明する。本発明における正極活物質層は、少なくとも正極活物質を含有する層である。また、正極活物質層は、正極活物質の他に、導電化材、結着材および固体電解質材料の少なくとも一つを含有していても良い。特に、本発明の電池が固体電解質層を有する固体電池である場合は、正極活物質層が固体電解質材料を含有することが好ましい。固体電解質層は液体電解質層（電解液）に比べて、正極活物質層の内部に浸透しにくく、正極活物質層の内部のイオン伝導性が低くなる可能性があるからである。固体電解質材料を添加することで、正極活物質層のイオン伝導性を容易に向上させることができる。

30

【 0 0 5 1 】

本発明においては、正極活物質が、上述した電池用活物質よりも電位が高い活物質であることが好ましい。すなわち、上述した電池用活物質を、正極活物質としてではなく、負極活物質として用いることが好ましい。例えば、本発明の電池がリチウム電池である場合に、従来のL T Oを負極活物質として用いた電池に比べて、電池電圧を大きくすることができるからである。

【 0 0 5 2 】

負極活物質に上述した電池用活物質を用いる場合、正極活物質として一般的な活物質を用いることができる。このような正極活物質としては、例えば本発明の電池がリチウム電池である場合、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiVO_2 、 LiCrO_2 等の層状正極活物質、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_2\text{O}_4$ 、 LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 等のスピネル型正極活物質、 LiCoPO_4 、 LiMnPO_4 、 LiFePO_4 等のオリビン型正極活物質等を挙げることができる。

40

【 0 0 5 3 】

また、本発明における正極活物質は、金属Liに対するLi挿入脱離電位が４．５V以上である活物質であることが好ましく、４．６V～４．８Vの範囲内にある活物質であることがより好ましい。このような正極活物質と、上述した電池用活物質（負極活物質）とを組み合わせることで、電池電圧３．３V～４．１Vの電池を容易に得ること

50

ができるからである。なお、この電池電圧が好ましい理由については後述する。また、金属Liに対する正極活物質のLi挿入脱離電位は、上記「A．電池用活物質」に記載した方法と同様の方法で算出することができる。

【0054】

また、本発明における正極活物質は、Li元素、Mn元素およびO元素を少なくとも含有する活物質（Mn含有活物質）であることが好ましい。この場合、Ni元素、Cr元素、Fe元素、Cu元素およびCo元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素をさらに含有することが好ましく、Ni元素、Cr元素、Fe元素およびCu元素からなる群から選択される少なくとも一つの元素をさらに含有することがより好ましく、Ni元素をさらに含有することが特に好ましい。また、上記正極活物質は、スピネル型活物質であることが好ましい。金属Liに対するLi挿入脱離電位が高い正極活物質とすることができるからである。このような正極活物質としては、例えば LiMn_2O_4 （4.0V）、 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.25}\text{Mn}_{0.75})_2\text{O}_4$ （4.7V）、 LiCoMnO_4 （5.0V）、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ （4.9V）、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ （4.9V）、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ （4.8V）等を挙げることができる。なお、上記の電位は、金属Liに対するLi挿入脱離電位を示す。

10

【0055】

また、本発明においては、金属Liに対する正極活物質のLi挿入脱離電位と、金属Liに対する負極活物質のLi挿入脱離電位との差が、3.3V～4.1Vの範囲内にあることが好ましく、3.3V～4.0Vの範囲内にあることがより好ましく、3.4V～3.8Vの範囲内にあることがさらに好ましく、3.5V～3.7Vの範囲内にあることが特に好ましい。現在広く普及している機器（電池電圧3.6Vの電池を搭載する機器）に、設計変更することなく、本発明の電池を適用することができるからである。

20

【0056】

ここで、正極活物質および負極活物質のLi挿入脱離電位の差によって、電池電圧を定義することができる。金属Liを基準とすると、従来の LiCoO_2 （正極活物質）のLi挿入脱離電位は約3.9Vであり、従来のカーボン材料（負極活物質）のLi挿入脱離電位は約0.3Vであり、両者の差である約3.6Vが、従来のリチウム電池の電池電圧になる。 LiCoO_2 は、一般的なリチウム電池に広く使用されていることから、携帯電話、ゲーム、ノート型パソコン等のポータブル機器は、電池を3.6V近辺で使用する

30

ことを前提として設計されていることが多い。一方で、 LiCoO_2 に含まれるCoは希少金属であることから、Coの使用量を削減するために、MnをベースにしたMn含有活物質への置換を検討する必要がある。

【0057】

しかしながら、現在広く使用されている LiCoO_2 の代わりに、Mn含有活物質を用いると、従来のカーボン材料やLTOを負極活物質として用いても、電池電圧が3.6V付近にはならず、その電池を使用する機器の設計を変えなければならないという問題がある。これに対して、上述した電池用活物質（例えばLi挿入脱離電位＝0.7V～1.3Vの活物質）を負極活物質として用い、さらに、上述したMn含有活物質（例えばLi挿入脱離電位＝4.6V～4.8Vの活物質）を正極活物質として用いることにより、容易に、3.3V～4.1Vの電池電圧を有する電池を得ることができる。そのため、従来の機器の設計を変更する必要がないという利点を有する。また、正極活物質としてMn含有活物質を用いれば、希少金属であるCoの使用量を削減することができる。

40

【0058】

正極活物質の形状は、粒子状であることが好ましい。また、正極活物質の平均粒径は、例えば1nm～100μmの範囲内、中でも10nm～30μmの範囲内であることが好ましい。なお、正極活物質層に用いられる、導電化材、結着材および固体電解質材料の種類および含有量については、上述した負極活物質層に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。また、正極活物質層の厚さは、電池の構成によって大きく異なるものであるが、例えば0.1μm～1000μmの範囲内であることが好ましい。

50

【 0 0 5 9 】

3 . 電解質層

次に、本発明における電解質層について説明する。本発明における電解質層は、上記正極活物質層および上記負極活物質層の間に形成される層である。電解質層に含まれる電解質を介して、正極活物質と負極活物質との間の Li イオン伝導を行う。電解質層の形態は、特に限定されるものではなく、液体電解質層、ゲル電解質層、固体電解質層等を挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

液体電解質層は、通常、非水電解液を用いてなる層である。非水電解液の種類は、電池の種類に応じて異なるものであるが、例えばリチウム電池の非水電解液は、通常、リチウム塩および非水溶媒を含有する。リチウム塩としては、例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 および LiAsF_6 等の無機リチウム塩；および LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機リチウム塩等を挙げることができる。非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ブチレンカーボネート (BC)、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシメタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランおよびこれらの混合物等を挙げることができる。非水電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば $0.5 \text{ mol/L} \sim 3 \text{ mol/L}$ の範囲内である。なお、本発明においては、非水電解液として、例えばイオン性液体等の低揮発性液体を用いても良い。

【 0 0 6 1 】

ゲル電解質層は、例えば、非水電解液にポリマーを添加してゲル化することによって得ることができる。具体的には、非水電解液に、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリアクリルニトリル (PAN) またはポリメチルメタクリレート (PMMA) 等のポリマーを添加することにより、ゲル化を行うことができる。

【 0 0 6 2 】

固体電解質層は、固体電解質材料を用いてなる層である。固体電解質材料としては、例えば、酸化物固体電解質材料および硫化物固体電解質材料を挙げることができる。例えば本発明の電池がリチウム電池である場合、固体電解質材料が、硫化物固体電解質材料であることが好ましい。 Li イオン伝導性が高く、高出力な電池を得ることができるからである。 Li イオン伝導性を有する硫化物固体電解質材料としては、例えば、 Li 、 S および第三成分 A を有するもの等を挙げることができる。第三成分 A としては、例えば P 、 Ge 、 B 、 Si 、 I 、 Al 、 Ga および As からなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。中でも、本発明においては、硫化物固体電解質材料が、 Li_2S と、 Li_2S 以外の硫化物 MS とを用いた化合物であることが好ましい。具体的には、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 化合物、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 化合物、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{GeS}_2$ 化合物等を挙げることができる。中でも $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 化合物が好ましい。 Li イオン伝導性が高いからである。さらに、 Li_2S および硫化物 MS とのモル比を、 $x \text{ Li}_2\text{S} - (100 - x) \text{ MS}$ とした場合、 x は、 $50 \leq x \leq 95$ の関係を満たすことが好ましく、 $60 \leq x \leq 85$ の関係を満たすことがより好ましい。なお、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 化合物は、 Li_2S および P_2S_5 を用いた硫化物固体電解質材料を意味する。その他の化合物についても同様である。例えば、 Li_2S および P_2S_5 を用いて、メカニカルミリング法または熔融急冷法を行うことで、非晶質の $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 化合物を得ることができる。

【 0 0 6 3 】

本発明における固体電解質材料は、非晶質であっても良く、結晶質であっても良い。ここで、結晶質の硫化物固体電解質材料は、例えば、非晶質の硫化物固体電解質材料を焼成することによって得ることができる。例えば、 $70 \text{ Li}_2\text{S} - 30 \text{ P}_2\text{S}_5$ の組成を有する非晶質の硫化物固体電解質材料を焼成することで、 Li イオン伝導性の高い結晶質の Li_7P

$3S_{11}$ を得ることができる。また、固体電解質材料の形状は、粒子状であることが好ましい。また、固体電解質材料の平均粒径は、例えば $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $10\text{ nm} \sim 30\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0064】

電解質層の厚さは、電解質の種類および電池の構成によって大きく異なるものであるが、例えば $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0065】

4. その他の構成

本発明の電池は、上述した負極活物質層、正極活物質層および電解質層を少なくとも有するものである。さらに通常は、正極活物質層の集電を行う正極集電体、および負極活物質層の集電を行う負極集電体を有する。正極集電体の材料としては、例えば SUS、アルミニウム、ニッケル、鉄、チタンおよびカーボン等を挙げることができ、中でも SUS が好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えば SUS、銅、ニッケルおよびカーボン等を挙げることができ、中でも SUS が好ましい。また、正極集電体および負極集電体の厚さや形状等については、電池の用途等に応じて適宜選択することが好ましい。

【0066】

本発明の電池は、正極活物質層および負極活物質層の間に、セパレータを有していても良い。より安全性の高い電池を得ることができるからである。セパレータの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、セルロース、ポリフッ化ビニリデン等の多孔膜；および樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。また、本発明に用いられる電池ケースには、一般的な電池の電池ケースを用いることができる。電池ケースとしては、例えば SUS 製電池ケース等を挙げることができる。

【0067】

5. 電池

本発明の電池は、上述した正極活物質層、負極活物質層および電解質層を有するものであれば特に限定されるものではない。本発明の電池の種類としては、例えばリチウム電池、ナトリウム電池、マグネシウム電池およびカルシウム電池等を挙げることができ、中でも、リチウム電池およびナトリウム電池が好ましく、特にリチウム電池が好ましい。また、本発明の電池は、電解質層が固体電解質層である電池であっても良く、電解質層が液体電解質層である電池であっても良い。さらに、本発明の電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、中でも、二次電池であることが好ましい。繰り返し充放電でき、例えば車載用電池として有用だからである。また、本発明の電池の形状としては、例えば、コイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。また、電池の製造方法は、特に限定されるものではなく、一般的な電池における製造方法と同様である。

【0068】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【0069】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

【0070】

[実施例]

電池用活物質として $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ($0 < \delta \leq 0.5$ 、和光純薬工業社製) を用意し、本発明の電池用活物質を得た。この電池用活物質は、 $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ 結晶相を単相で有するものであった。

【0071】

[評価]

10

20

30

40

50

(1) 充放電特性

(第一の評価用電池)

実施例で得られた活物質を正極活物質として用いて評価用電池を作製し、活物質の充放電特性を評価した。まず、正極活物質と、結着材である P T F E (ポリテトラフルオロエチレン) と、導電化材である A B (アセチレンブラック、H S - 1 0 0) とを用意した。その後、正極活物質、P T F E および A B を、正極活物質 : P T F E : A B = 7 0 : 5 : 2 5 の重量比で混合し、正極合材 (1 0 m g) を得た。次に、電解液として、E C (エチレンカーボネート) および D E C (ジエチルカーボネート) を同体積で混合した溶媒に L i P F ₆ を濃度 1 m o l / L で溶解させたものを用意し、負極活物質として金属 L i を用意した。これらの部材を用いて、コイン型の評価用電池を作製した。

10

【 0 0 7 2 】

その後、得られた評価用電池に対して、定電流充放電 (0 . 2 m A) 、充放電範囲 0 . 5 V ~ 3 . 0 V 、放電スタートの条件で、充放電を行った。その結果を図 2 に示す。図 2 に示されるように、0 . 5 V ~ 1 . 3 V 付近で可逆な電池反応を示しており、金属 L i に対する活物質の L i 挿入脱離電位は、1 . 4 V 以下であることが確認された。特にこの評価用電池は、0 . 8 V ~ 1 . 1 V 付近でメインの放電反応を示し、0 . 6 V ~ 1 . 3 V 付近でメインの充電反応を起こすことが確認された。また、充放電カーブにおける 0 . 7 V 以下での挙動は、導電化材として用いた A B の影響によるものであると考えられる。そのため、A B の影響を考慮すると、電池用活物質の容量は 1 4 0 m A h / g 程度であると推測される。

20

【 0 0 7 3 】

(第二の評価用電池)

L i (N i _{0 . 2 5} M n _{0 . 7 5}) ₂ O ₄ を正極活物質として用いて評価用電池を作製し、活物質の充放電特性を評価した。ここでは、実施例で得られた活物質の代わりに、L i (N i _{0 . 2 5} M n _{0 . 7 5}) ₂ O ₄ を用いたこと以外は上記と同様にしてコイン型の評価用電池を得た。

【 0 0 7 4 】

その後、得られた評価用電池に対して、定電流充放電 (0 . 2 m A) 、充放電範囲 2 . 5 V ~ 5 . 0 V 、充電スタートの条件で、充放電を行った。その結果を図 3 に示す。図 3 に示されるように、4 . 6 V ~ 4 . 8 V 付近で可逆な電池反応を示している。そのため、金属 L i に対する活物質の L i 挿入脱離電位は、4 . 6 V ~ 4 . 8 V の範囲内にあることが確認された。なお、図 3 においては、2 . 6 V ~ 2 . 9 V にも可逆な電池反応が見られたが、ここでは、より高い電位を金属 L i に対する活物質の L i 挿入脱離電位とする。

30

【 0 0 7 5 】

(第三の評価用電池)

本発明の電池用活物質を負極活物質として用い、L i (N i _{0 . 2 5} M n _{0 . 7 5}) ₂ O ₄ を正極活物質として用いた評価用電池を作製した。まず、正極活物質、P T F E および A B を、正極活物質 : P T F E : A B = 7 0 : 5 : 2 5 の重量比で混合し、正極合材 (1 0 m g) を得た。次に、負極活物質、P T F E および A B を、負極活物質 : P T F E : A B = 7 0 : 5 : 2 5 の重量比で混合し、負極合材 (1 0 m g) を得た。次に、電解液として、E C (エチレンカーボネート) および D E C (ジエチルカーボネート) を同体積で混合した溶媒に L i P F ₆ を濃度 1 m o l / l で溶解させたものを用意した。これらの部材を用いて、コイン型の評価用電池を作製した。

40

【 0 0 7 6 】

その後、得られた評価用電池に対して、定電流充放電 (0 . 2 m A) 、充電スタートの条件で、充放電を行った。その結果、この評価用電池は、3 . 5 V ~ 4 . 1 V 付近でメインの充電反応を示し、3 . 3 V ~ 4 . 0 V 付近でメインの放電反応を示すことが確認された。その後、上記と同様の条件で 1 0 サイクルの充放電を行った。1 サイクル目、2 サイクル目、1 0 サイクル目の結果を表 1 に示す。表 1 に示されるように、本発明の電池は、2 サイクル目以降に良好なサイクル特性を有することが確認された。

50

【 0 0 7 7 】

【表 1】

	放電容量 (mAh/g)	充電容量 (mAh/g)	クーロン効率 (放電／充電)
1サイクル目	201	52	3.87
2サイクル目	52	52	1
10サイクル目	51	51	1

【 0 0 7 8 】

(3) サイクリックボルタンメトリ測定

10

実施例で得られた活物質に対して、サイクリックボルタンメトリ (C V) 測定を行うことにより、金属 L i に対する L i 挿入脱離電位を算出した。測定条件は、電気化学測定装置システム (ソーラトロン社製、 1 4 7 0 5 5 B E C 型) を用い、電位範囲 0 . 5 V ~ 4 . 0 V (v s L i / L i ⁺)、掃引速度 0 . 1 m V / s e c とした。その結果、挿入電位は 0 . 8 9 V (v s L i / L i ⁺) となり、脱離電位は 1 . 1 2 V (v s L i / L i ⁺) となり、L i 挿入脱離電位は 1 . 0 0 5 V (v s L i / L i ⁺) となった。

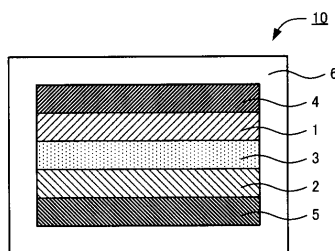
【符号の説明】

【 0 0 7 9 】

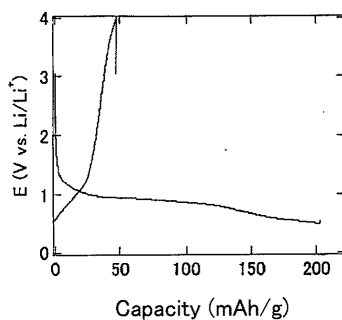
- 1 ... 正極活物質層
- 2 ... 負極活物質層
- 3 ... 電解質層
- 4 ... 正極集電体
- 5 ... 負極集電体
- 6 ... 電池ケース
- 1 0 ... 電池

20

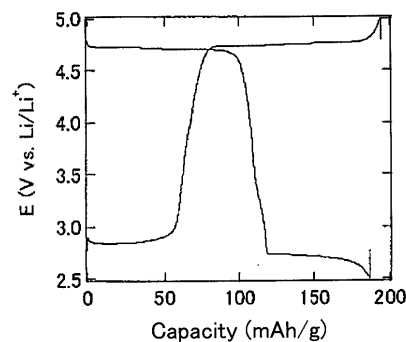
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 瀧 恭子

(56)参考文献 特開2006-127911(JP, A)

David R.Riley and John T.McDevitt, Electrochemical Response of YBa₂Cu₃O_{7-x} as a Function of Oxygen Content, Journal of the Electrochemical Society, 1992年 8月, Vol.139, No.8, page 2340-2346

Turgut M.Gur and Robert A.Huggins, High Temperature Oxygen Transport and Electrochemical Behavior of YBa₂Cu₃O_x, Journal of the Electrochemical Society, 1993年 7月, Vol.140, No.7, page 1990-2000

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 - 4/62、10/05 - 10/0587

Science Direct

ACS PUBLICATIONS

JMEDPlus(JDreamII)

JST7580(JDreamII)