

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3453099号
(P3453099)

(45) 発行日 平成15年10月6日(2003.10.6)

(24) 登録日 平成15年7月18日(2003.7.18)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 M 10/36
4/04

H 0 1 M 10/36
4/04

Z
A

請求項の数7(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2000-86771(P2000-86771)

(22) 出願日 平成12年3月27日(2000.3.27)

(65) 公開番号 特開2001-273928(P2001-273928A)

(43) 公開日 平成13年10月5日(2001.10.5)

審査請求日 平成12年3月27日(2000.3.27)

前置審査

(73) 特許権者 000205627

大阪府

大阪府大阪市中央区大手前2丁目1番22号

(73) 特許権者 597154117

日本学術振興会

東京都千代田区麹町5丁目3番1号

(72) 発明者

辰巳砂 昌弘

大阪府堺市大美128-16

(72) 発明者

南 努

大阪府狭山市大野台2-7-1

(72) 発明者

森本 英行

大阪府堺市中百舌鳥町6-833

(74) 代理人

100072051

弁理士 杉村 興作

審査官 天野 斉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム系二次電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 粒状の正極活物質原料を混合及び破砕して粉末状の正極活物質原料を作製する工程と、粒状の負極活物質原料を混合及び破砕して粉末状の負極活物質原料を作製する工程と、リチウム元素を含有する粒状の電解質原料を混合及び破砕して、リチウム元素を含有する粉末状の電解質原料を作製する工程と、前記電解質材料が前記所定の金型の上部又は下部において前記正極活物質材料と混合するようにして存在するとともに、前記所定の金型の中央部においては前記電解質材料のみが存在するようにして、前記正極活物質材料、前記負極活物質材料、及び前記電解質材料を前記所定の金型に充填する工程と、前記正極活物質材料、前記負極活物質材料、及び前記電

解質材料をプレスして、前記正極活物質材料と前記電解質材料とが混合してなる固体状の正極層、固体状の負極層、及びリチウムを含む固体状の電解質層を形成する工程と、を具備することを特徴とする、リチウム系二次電池の製造方法。

【請求項2】 前記電解質材料の前記正極活物質材料に対する混合割合が、前記所定の金型の上部又は下部から前記所定の金型の中央部に亘ってステップ状に増加するようにして、前記正極活物質材料、前記負極活物質材料、及び前記電解質材料を前記所定の金型に充填し、前記正極層と前記電解質層との間に、前記正極層よりも前記電解質材料の割合が高い固体状の第1の接合層を形成することを特徴とする、請求項1に記載のリチウム系二次電池の製造方法。

【請求項3】 粒状の正極活物質原料を混合及び破砕して粉末状の正極活物質材料を作製する工程と、粒状の負極活物質原料を混合及び破砕して粉末状の負極活物質材料を作製する工程と、リチウム元素を含有する粒状の電解質原料を混合及び破砕して、リチウム元素を含有する粉末状の電解質材料を作製する工程と、前記電解質材料が前記所定の金型の上部又は下部において前記負極活物質材料と混合するようにして存在するとともに、前記所定の金型の中央部においては前記電解質材料のみが存在するようにして、前記正極活物質材料、前記負極活物質材料、及び前記電解質材料を前記所定の金型に充填する工程と、前記正極活物質材料、前記負極活物質材料、及び前記電解質材料をプレスして、固体状の正極層、前記負極活物質材料と前記電解質材料とが混合してなる固体状の負極層、及びリチウムを含む固体状の電解質層を形成する工程と、を具えることを特徴とする、リチウム系二次電池の製造方法。

【請求項4】 前記電解質材料の前記負極活物質材料に対する混合割合が、前記所定の金型の上部又は下部から前記所定の金型の中央部に亘ってステップ状に増加するようにして、前記正極活物質材料、前記負極活物質材料、及び前記電解質材料を前記所定の金型に充填し、前記負極層と前記電解質層との間に、前記負極層よりも前記電解質材料の割合が高い固体状の第2の接合層を形成することを特徴とする、請求項3に記載のリチウム系二次電池の製造方法。

【請求項5】 複数の前記粒状の正極活物質原料をメカニカルミリングによって混合及び破砕し、前記複数の粒状の正極活物質原料から前記粉末状の正極活物質材料を直接合成して作製することを特徴とする、請求項1～4のいずれか一に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項6】 複数の前記粒状の負極活物質原料をメカニカルミリングによって混合及び破砕し、前記複数の粒状の負極活物質原料から前記粉末状の負極活物質材料を直接合成して作製することを特徴とする、請求項1～5のいずれか一に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【請求項7】 複数の前記粒状の電極質原料をメカニカルミリングによって混合及び破砕し、前記複数の粒状の電極質原料から前記粉末状の電極質材料を直接合成して作製することを特徴とする、請求項1～6のいずれか一に記載のリチウム二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウム系二次電池の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のリチウム系二次電池は、多層構造

のコバルト酸リチウムからなる正極と、多層構造の黒鉛化炭素材料からなる負極との間に、リチウム塩を有機溶媒に溶解してなる有機系の電解液を具えた構造のものが主流であった。しかしながら、このような電解液を用いた場合は液漏れの可能性があった。さらには、充放電サイクルを繰り返すことによってリチウムデンドライドが発生した場合において、このリチウムデンドライドが電解液中に具えられた多孔質のセパレータを貫通する場合があった。その結果、電池内部において短絡を引き起こし、発火爆発する危険性が存在していた。これらの問題は、リチウム系二次電池が有機系の電解液を具えることによって必然的に生じるものであるため、これに代わる新規な構成のリチウム系二次電池の出現が望まれていた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記問題のない新規な構成のリチウム系二次電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく、本発明は、粒状の正極活物質原料を混合及び破砕して粉末状の正極活物質材料を作製する工程と、粒状の負極活物質原料を混合及び破砕して粉末状の負極活物質材料を作製する工程と、リチウム元素を含有する粒状の電解質原料を混合及び破砕して、リチウム元素を含有する粉末状の電解質材料を作製する工程と、前記電解質材料が前記所定の金型の上部又は下部において前記正極活物質材料と混合するようにして存在するとともに、前記所定の金型の中央部においては前記電解質材料のみが存在するようにして、前記正極活物質材料、前記負極活物質材料、及び前記電解質材料を前記所定の金型に充填する工程と、前記正極活物質材料、前記負極活物質材料、及び前記電解質材料をプレスして、前記正極活物質材料と前記電解質材料とが混合してなる固体状の正極層、固体状の負極層、及びリチウムを含む固体状の電解質層を形成する工程と、を具えることを特徴とする、リチウム系二次電池の製造方法に関する。

【0005】また、本発明は、粒状の正極活物質原料を混合及び破砕して粉末状の正極活物質材料を作製する工程と、粒状の負極活物質原料を混合及び破砕して粉末状の負極活物質材料を作製する工程と、リチウム元素を含有する粒状の電解質原料を混合及び破砕して、リチウム元素を含有する粉末状の電解質材料を作製する工程と、前記電解質材料が前記所定の金型の上部又は下部において前記負極活物質材料と混合するようにして存在するとともに、前記所定の金型の中央部においては前記電解質材料のみが存在するようにして、前記正極活物質材料、前記負極活物質材料、及び前記電解質材料を前記所定の金型に充填する工程と、前記正極活物質材料、前記負極活物質材料、及び前記電解質材料をプレスして、固体状

の正極層、前記負極活物質材料と前記電解質材料とが混合してなる固体状の負極層、及びリチウムを含む固体状の電解質層を形成する工程と、を具えることを特徴とする、リチウム系二次電池の製造方法に関する。

【0006】本発明者らは、有機系の電解液を用いない新規な構成のリチウム系二次電池を開発すべく、鋭意検討を行った。そして、当然に考えられることではあるが、有機系の電解液に代えて固体状の電解質を用いることに想到した。しかしながら、このような固体の電解質を具えるリチウム系二次電池を製造するにあたっては、困難を極めた。すなわち、従来のような多層構造の正極及び負極を用いた場合、これら電極と前記電解質との界面における接触を十分にとることができなかつた。その結果、このようにして作製したリチウム系二次電池は、電流密度及び電圧ともに実用に耐え得る程度の大きさの値を呈することができなかつた。そこで、本発明者らは、リチウム系二次電池の製造方法の点からも鋭意検討を行った。

【0007】その結果、正極及び負極を単層のバルク状に形成するとともに、これら正極及び負極を形成する際に、これら各層は粉末状の材料をプレスして形成する。さらに、電解質層も粉末状の材料から構成するとともに、上記正極及び負極の形成と同時にプレスして形成する。すると、電解質層などの内部は微細な粒子が密に詰まった状態を呈する。したがって、プレスした後ににおいて、マクロ的にはバルク状の正極層、負極層、及び電解質層が存在してなるが、ミクロ的には前記微細な粒子が各層間で密に接触している。このため各層は互いに十分な接触面積をもって接触することになり、電流密度及び電圧について十分実用に耐えるリチウム系二次電池を提供することが可能となる。

【0008】本発明は上述した長期にわたる検討の結果なされたものである。本発明によれば、有機系の電解液を用いた場合のような、液漏れやリチウムデンドライドなどの発生などを伴わず、長期信頼性に優れたリチウム系二次電池の提供が可能となる。また、従来得ることのできなかつた、5V以上で動作する高エネルギー密度のリチウム系二次電池を得ることができる。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、図面と関連させながら、発明の実施の形態に則して詳細に説明する。図1は、本発明の製造方法により得たリチウム系二次電池の構成における一例を示す概略図である。図1に示すリチウム系二次電池10は、固体状の正極層1と、固体状の負極層5と、固体状の電解質層3とを具えている。そして、正極層1と電解質層3との間には固体状の第1の接合層2が形成されている。また、負極層5と電解質層3との間には固体状の第2の接合層4が形成されている。

【0010】第1の接合層2及び第2の接合層4は、そ

れぞれ正極層1と電解質層3との接触界面、及び負極層5と電解質層3との接触界面を増大させ、発電効率を向上させるために設けられているものである。第1の接合層1及び第2の接合層4については、後に詳細に説明するが、本発明においては必須の要素ではない。

【0011】正極層1は、正極活物質材料を含んでなる。この正極活物質材料は正電極反応に関与する材料を総称したものであり、バナジウムと鉄の酸化物、バナジウムとリンの酸化物及びバナジウム酸化物を例示することができる。そして、電解質層3との界面接触の割合を増大させるためには、正極層1は前記正極活物質材料に加えて、電解質層3を構成する電解質材料を含む。これによって、電解質材料の利用効率が増大し、リチウム系二次電池10に発生する電流密度及び電圧などを向上させることができる。

【0012】正極層1中における正極活物質材料と電解質材料との割合は、1：4～4：1であることが好ましく、さらには2：3～3：2であることが好ましい。

【0013】負極層5は負極活物質材料を含んでなる。この負極活物質材料は負電極反応に関与する材料を総称したものであり、リチウムとカーボンとの化合物、リチウムと珪素との窒化物などのリチウム-珪素化合物を例示することができる。また、前記同様に、電解質層3との界面接触の割合を増大させるために、負極層5は前記負極活物質材料に加えて、電解質層3を構成する電解質材料を含むことが好ましい。負極層5における負極活物質材料と電解質材料との割合は、1：4～4：1であることが好ましく、さらには2：3～3：2であることが好ましい。

【0014】電解質層3は、10Vの電圧が印加された場合において、相分離や分解などが生じないような材料からなることが好ましい。例えば、オキシスルフィド系のリチウム系化合物を用いることが好ましい。具体的には、 Li_2S 、 SiS_2 、及び Li_4SiO_4 からなる化合物や Li_2S 、 Al_2S_3 、及び Li_4SiO_4 からなる化合物、並びに Li_2S 、 P_2S_5 、及び Li_4SiO_4 などを用いることができる。

【0015】第1の接合層2は、正極層1と電解質層3との界面接触の割合を増大させるものであるため、正極層1を構成する正極活物質材料と電解質層3を構成する電解質材料とから構成されていることが必要である。そして、前記界面接触をより効果的なものとするためには、第1の接合層2における電解質材料の割合が、正極層1における電解質材料の割合よりも大きいことが好ましい。すなわち、電解質材料の割合が電解質層3に向かうにつれて増大するようにリチウム系二次電池10を構成することが好ましい。

【0016】具体的には、正極層1における電解質材料の割合に鑑み、第1の接合層2中における正極活物質材料と電解質材料との割合は、1：4～1：9であること

が好ましく、さらには1:5~1:7であることが好ましい。

【0017】同様に、第2の接合層4は、負極層5と電解質層3との界面接触の割合を増大させるものであるため、負極層5を構成する負極活物質材料と電解質層3を構成する電解質材料とから構成されていることが必要である。そして、前記界面接触をより効果的なものとするためには、第2の接合層4における電解質材料の割合が、負極層5における電解質材料の割合よりも大きいことが好ましい。すなわち、電解質材料の割合が電解質層3に向かうにつれて増大するようにリチウム系二次電池10を構成することが好ましい。

【0018】具体的には、負極層5における電解質材料の割合に鑑み、第2の接合層4中における負極活物質材料と電解質材料との割合は、1:4~1:9であることが好ましく、さらには1:5~1:7であることが好ましい。

【0019】正極層1、負極層5、及び電解質層3は固体状であれば、その具体的な結晶状態などについては特に限定されないが、以下に示す本発明の製造方法に起因して、好ましくはアモルファス状を呈する。第1の接合層2及び第2の接合層4についても、固体状であれば具体的な結晶状態などについては特に限定されないが、以下に示す本発明の製造方法に起因して、好ましくはアモルファス状を呈する。

【0020】次に、本発明のリチウム系二次電池の製造方法について説明する。最初に、粒状の正極活物質原料、負極活物質原料、及び電解質原料を混合及び粉砕して、それぞれ粉末状の正極活物質材料、負極活物質材料、及び電解質材料を作製する。なお、「粉末状」とは平均粒径が0.01~100 μ mのものをいい、「粒状」とは粉末状の正極活物質材料などに対して正極活物質原料などの大きさが大きいことを意味するための総称として用いている。そして、この「粒状」は、球状の原料のみならず、りん片状など原料として存在するすべての形状を総称したものである。

【0021】上述したように、正極活物質材料はバナジウムと鉄の酸化物などからなり、負極活物質材料はリチウムとカーボンとの化合物などからなり、電解質材料は、 Li_2S 、 SiS_2 、及び Li_4SiO_4 の化合物などからなる。したがって、正極活物質原料などはこれらの化合物を用いる必要がある。

【0022】しかしながら、上記化合物は、所定の原料から化学合成によって製造する必要がある。そして、合成には長時間を要するとともに高温での合成に耐え得るような高価な装置が必要となる。また、上記化合物として市販品を使用することもできるが、このような市販品は高価であるとともに化合物中における組成が一元的に決められており、所望の組成を任意に得ることができない。

【0023】このため、正極活物質材料などを所定の化合物から構成する場合においては、前記所定の化合物を構成する複数の原料を正極活物質原料などとして直接的に用いる。そして、これら複数の正極活物質原料をメカニカルミリングによって混合及び粉砕する。すると、前記複数の正極活物質原料などはメカニカルミリングによって機械的な圧力、すなわち機械的なエネルギーを受ける。そして、この機械的なエネルギーは前記複数の正極活物質原料などの合成エネルギーに変換される。

【0024】したがって、複数の正極活物質原料などをメカニカルミリングによって混合及び粉砕することにより、これら原料から直接的に粉末状の正極活物質材料などを得ることができる。すなわち、メカニカルミリング時の投入パワーやミル装置、並びに実際にミリングするボールなどの大きさを適宜に選択することにより、高価な合成装置などを必要とせず、短時間で所望の組成を有する、前記原料の化合物からなる粉末状の正極活物質材料などを直接的に得ることができる。

【0025】なお、正極活物質材料などは、メカニカルミリングによる機械的エネルギーを用いて合成し、作製するものであるため、一般にはアモルファス状態を呈する。したがって、以下に示すように、これらの材料を金型に充填し、プレスすることにより正極層などを形成した場合においても、これら各層は各材料を構成する結晶性の粉末粒子の結晶異方性などの影響を受けることなく、良好な特性を示すようになる。

【0026】次いで、上記のようにして作製した粉末状の正極活物質材料などを所定の金型に充填する。充填に際しては、粉末状のリチウム元素を含有する電解質材料が前記所定の金型の中央部に位置するようにして行う。

【0027】正極層を正極活物質材料と電解質材料との混合物から構成する場合は、図2に示すように、電解質材料22を所定の金型20の上部又は下部から中央部に亘って存在させ、所定の金型20の中央部においては電解質材料22のみが存在するようにする。そして、所定の金型20の上部又は下部において、正極活物質材料21と電解質材料22とを混合させ、所定の金型20の上部又は下部において、負極活物質材料23のみを存在させる。

【0028】負極層を負極活物質材料と電解質材料とから構成する場合においても、正極活物質材料と負極活物質材料との充填位置を代えて、図2に示すように、各材料を充填する。正極層及び負極層ともに、正極活物質材料と電解質材料との混合物、並びに負極活物質材料と電解質材料との混合物から構成する場合は、金型の上部及び下部において、これらの材料が混合するようにして各材料を充填する。

【0029】また、正極層と電解質層との間に、正極活物質材料と電解質材料とからなる第1の接合層を形成する場合においては、図3に示すように、正極活物質材

料、電解質材料、及び負極活物質材料を充填する。すなわち、金型20の中央部には電解質材料22のみを存在させ、金型の上部又は下部には負極活物質材料23のみを存在させる。そして、金型20の上部又は下部において、電解質材料の割合が2段階にステップ状に変化するようにして正極活物質材料21と電解質材料22とを混合させる。すなわち、金型の中央部側の部分31においては、電解質材料の割合が高くなるようにしてこれら電解質材料及び正極活物質材料を充填し、金型の上部側又は下部側の部分32においては、中央部側の部分31よりも電解質材料の割合が小さくなるようにして電解質材料及び正極活物質材料を充填する。

【0030】負極層と電解質層との間に、負極活物質材料と電解質材料とからなる第2の接合層を形成する場合においても、正極活物質材料と正極活物質材料との充填位置を代えて、図3に示すように各材料を充填する。第1の接合層及び第2の接合層ともに形成する場合においては、金型20の上部及び下部において、電解質材料の割合が図3に示すような2段階となるようにして、各材料を充填する。

【0031】次いで、上記のようにして各材料が充填された金型を所定の圧力でプレスすることにより、これら各材料が圧縮されて、固体状の正極層、負極層、及び電解質層を有するリチウム系二次電池を作製することができる。また、電解質材料の割合が図3に示すようなステップ状となるように各材料を充填した場合においては、図1に示すような固体状の第1の接合層及び第2の接合層を有するリチウム系二次電池を得ることができる。

【0032】このようにして作製されたりチウム系二次電池においては、電解質層などの各層は微細な粒子が密に詰まった状態を呈する。すなわち、マクロ的にはバルク状の層をなしているも、ミクロ的には微細な粒子が各層間で密に接触している。このため各層は互いに十分な接触面積をもって接触することになり、電流密度及び電圧について十分実用に耐えるリチウム系二次電池を得ることができる。

【0033】また、各材料をメカニカルミリングによって合成し、作製した場合においては、各層はアモルファス状の微細な粒子から構成されることになる。したがって、前記粒子が結晶性の場合に生じる結晶異方性などに起因する、各層の特性の劣化をも防止することができる。

【0034】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。

(実施例)正極活物質原料として、 V_2O_5 及び Fe_2O_3 を用い、これを8:2のモル比で秤量した後、遊星型のボールミル装置中に入れた。なお、このミル装置においては、粒径10mmのステンレス球をボールとして用いた。前記ミル装置内において、前記原料を大気中、

室温において120分間メカニカルミリング処理し、アモルファス状のパナジウム鉄酸化物からなる平均粒径2 μm の粉末状の正極活物質材料を得た。

【0035】次いで、電解質原料として、 Li_2S 、 SiS_2 、及び Li_4SiO_4 を用い、これらを上記遊星型ボールミル中に入れた。その後、乾燥室素雰囲気中、室温において300分間メカニカルミリング処理を行って、組成比が95($0.6Li_2S \cdot 0.4SiS_2$) $\cdot 5Li_4SiO_4$ であるアモルファス状の化合物からなる、平均粒径1 μm の粉末状の電解質材料を得た。

【0036】次いで、負極活物質原料として、金属リチウムと黒鉛とを用い、これらを上記遊星型ボールミル中に入れた。その後、アルゴン雰囲気中、室温において120分間メカニカル処理を実施し、組成比が LiC_6 であるアモルファス状の化合物からなる、平均粒径2 μm の粉末状の負極活物質材料を得た。

【0037】その後、所定の金型中に上記のようにして得た正極活物質材料、電解質材料、及び負極活物質材料を充填した。この際に、金型下部において、下側から電解質材料及び負極活物質材料との割合が1:2及び1:1となるようにして充填した。さらに、金型上部において、上側から電解質材料及び正極活物質材料との割合が1:3及び1:2となるようにして充填した。すなわち、図3に示すように、電解質材料の割合が金型の上部及び下部においてステップ状に2段階に変化するようにして充填した。次いで、この金型を3700kg/cm²の成形圧力でプレスし、図1に示すようなリチウム系二次電池10を形成した。

【0038】このようにして作製したりチウム系二次電池の正極層及び負極層に電圧を印加し、放電特性を調べた。結果を図4に示す。また、正極活物質材料の単位重量当たりの放電容量の経時的な変化を調べた。結果を図5に示す。

【0039】図4から明らかなように、本発明にしたがって得たりチウム系二次電池は良好な放電特性を示すことが分かる。さらに、図5から明らかなように、本発明にしたがって得たりチウム系二次電池はサイクル特性も良好であり、過充電特性にも優れることが判明した。また、リチウムデンドライドの発生も確認されなかった。また、上記電池を200以上加熱したところ、燃えることなく安定に作動した。したがって、本発明のリチウム系二次電池は、従来の有機系電解液を用いるリチウム系二次電池の欠点を補うとともに、優れた特性を有することが分かる。

【0040】以上、発明の実施の形態に則して本発明を説明してきたが、本発明の内容は上記に限定されるものではなく、本発明の範疇を逸脱しない限りにおいて、あらゆる変形や変更が可能である。

【0041】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば有

機系の電解液を用いた従来のリチウム系二次電池において生じる、液漏れやリチウムデンドライドの発生に伴う発火爆発の危険を排除するとともに、良好な特性を有する新規な構成のリチウム系二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のリチウム系二次電池の構成における一例を示す概略図である。

【図2】 本発明のリチウム系二次電池の製造方法における、正極活物質材料粉末、負極活物質材料粉末、及び電解質材料粉末の充填状態の一例を示す図である。

【図3】 本発明のリチウム系二次電池の製造方法における、正極活物質材料粉末、負極活物質材料粉末、及び電解質材料粉末の充填状態の他の例を示す図である。

【図4】 本発明のリチウム系二次電池における放電特

性の一例を示す図である。

【図5】 本発明のリチウム系二次電池における経時特性の一例を示す図である。

【符号の説明】

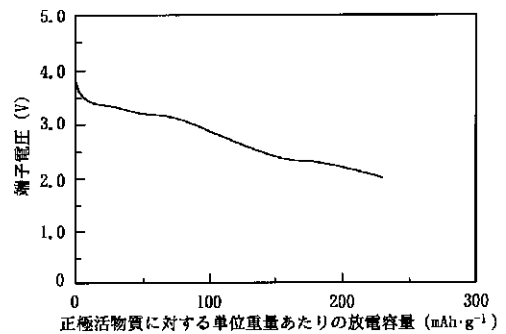
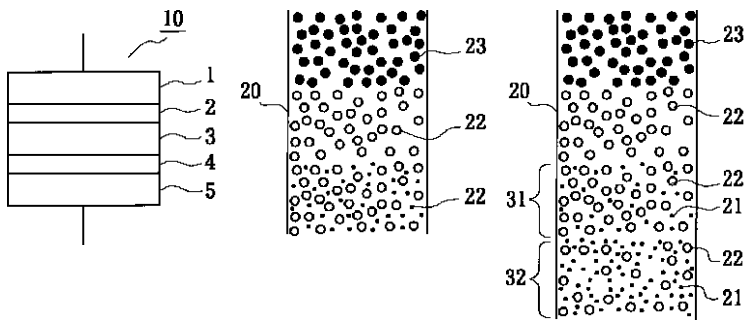
- 1 正極層
- 2 第1の接合層
- 3 電解質層
- 4 第2の接合層
- 5 負極層
- 10 リチウム系二次電池
- 20 金型
- 21 正極活物質材料
- 22 電解質材料
- 23 負極活物質材料

【図1】

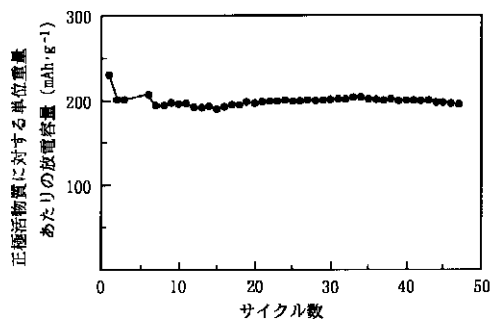
【図2】

【図3】

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(56) 参考文献 特開 平11 - 134937 (J P , A)
 特開 平11 - 219722 (J P , A)
 特開 平11 - 283664 (J P , A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl.7, D B 名)
 H01M 10/36
 H01M 6/18