

(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2006-100083

(P2006-100083A)

(43) 公開日 平成18年4月13日(2006.4.13)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>HO 1 M 4/02 (2006.01)</b>		HO 1 M 4/02	D	5HO29
<b>HO 1 M 4/40 (2006.01)</b>		HO 1 M 4/40		5HO50
<b>HO 1 M 4/62 (2006.01)</b>		HO 1 M 4/62	Z	
<b>HO 1 M 10/40 (2006.01)</b>		HO 1 M 10/40	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2004-283846 (P2004-283846)	(71) 出願人	000005821
(22) 出願日	平成16年9月29日 (2004.9.29)		松下電器産業株式会社
			大阪府門真市大字門真1006番地
		(74) 代理人	100097445
			弁理士 岩橋 文雄
		(74) 代理人	100103355
			弁理士 坂口 智康
		(74) 代理人	100109667
			弁理士 内藤 浩樹
		(72) 発明者	宇賀治 正弥
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
		(72) 発明者	美濃 辰治
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下
			電器産業株式会社内
			最終頁に続く

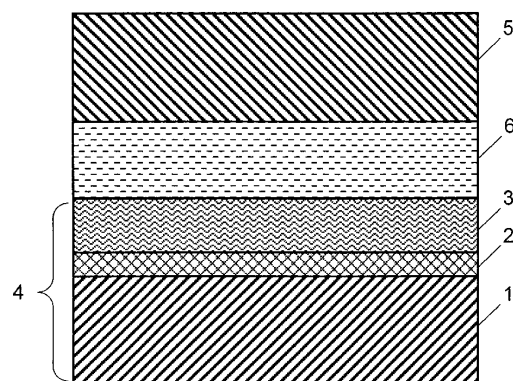
(54) 【発明の名称】 電池用負極とこれを用いた電池

## (57) 【要約】

【課題】リチウム金属電池の劣化抑制には、リチウム金属負極表面にリン酸リチウムやLIPONなどの前処理層と保護層とを形成する技術が知られている。しかしこれらの保護層は微量な水分を含む電解質溶液などの湿潤環境に曝されると劣化して、使用中に特性が低下する。

【解決手段】リチウム金属1上に形成された前処理層2の上に、 $Li_xPT_yO_z$  (Tは元素記号Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、PtおよびAuからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素) または  $Li_xMO_yN_z$  (Mは元素記号Si、B、Ge、Al、C、GaおよびSからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素) からなる保護層を形成し、サイクル特性が改善され、かつ高エネルギー密度化されたリチウム電池を提供する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくともリチウムを含む金属と、前記金属上に形成されたリチウムイオン導電性物質を含む前処理層と、前記前処理層上に形成されたリチウム金属保護層とを備え、前記リチウム金属保護層は  $Li_x PT_y O_z$  (ここで、Tは元素記号Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、PtおよびAuからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、 $2.0 \leq x \leq 7.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 8.0$ ) からなる電池用負極。

## 【請求項 2】

$2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $3.5 \leq z \leq 4.0$  である請求項1記載の電池用負極。 10

## 【請求項 3】

$2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 7.0$  である請求項1記載の電池用負極。

## 【請求項 4】

少なくともリチウムを含む金属と、前記金属上に形成されたリチウムイオン導電性物質を含む前処理層と、前記前処理層上に形成されたリチウム金属保護層とを備え、前記リチウム金属保護層は  $Li_x MO_y N_z$  (ここで、Mは元素記号Si、B、Ge、Al、C、GaおよびSからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、かつ  $0.6 \leq x \leq 1.0$ 、 $1.05 \leq y \leq 1.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または  $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $2.05 \leq y \leq 2.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または  $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または  $4.6 \leq x \leq 5.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$  からなる電池用負極。 20

## 【請求項 5】

前記前処理層が  $Li_x PT_y O_z$  (ここでTは遷移金属元素であり、 $2.0 \leq x \leq 7.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 8.0$ ) からなる請求項1から4のいずれかに記載の電池用負極。

## 【請求項 6】

請求項1から5のいずれかに記載の電池用負極と、リチウムイオンを伝導する電解質と、少なくとも放電時にリチウムイオンを還元する正極とを備えた電池。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は金属リチウムまたはリチウム合金からなる負極と、このような負極を備えた電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話などのポータブル機器の開発に伴い、その電源としての電池の需要が増大している。上記のような用途に用いられる電池には、常温使用が求められると同時に、高いエネルギー密度と優れたサイクル特性が要望される。 40

## 【0003】

上記要望に対して、リチウムは他の金属より電位が低く活性であり、これを正極と組合せることによって高起電力、高エネルギー密度の電池の形成が期待できる。そこで、従来上記リチウムを活物質とする常温型リチウム電池の開発研究が盛んに進められてきた。中でもリチウム金属(リチウム合金を含む)を負極に用いる構成は、コンパクト化の可能性が高いことから、各種正極活物質およびリチウムイオン導電性の電解質と組合せた多くの電池が開発され、それぞれ実用性を高める研究が進められ、その幾つかは実用化されている。

## 【0004】

また、これらのリチウム金属を負極として用いた場合の正極材料についてみると、Li 50

$\text{CoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等の化合物あるいはSのような膨大な数の化合物や単体が知られている。また電解質についても有機電解質、ゲルポリマー、固体という形態やその材料にも膨大な数の材料の組み合わせが知られている。

#### 【0005】

一般にリチウム金属負極は、正極や電解質の形態や種類の多様性に関係なく、いずれの電池系にも組合せることができる、基本的な電池構成部品である。

#### 【0006】

ところで、リチウム金属は、いわゆる非水電解質材料に含まれるような微量の水分にも反応するほど水分に対する活性が高く、その結果として、負極の表面に導電性を損なうような生成物を生じる。また、負極あるいは電池の作製過程あるいは部品の保管中にも、環境中の水分との反応によって同様の損傷が生じる。このように負極表面が変質すると、負極の放電特性が損なわれたり、サイクル特性が低下したりするような不具合が生じる。したがって負極や電池の保存や使用中にも上記損傷の進行を抑制し、放電特性やサイクル特性の低下を抑制することが必要である。

#### 【0007】

従来、上記のような不安定要素の発生を抑制する方法として、リチウム金属の表面にリチウムイオン導電性固体材料を前処理層、保護層として形成する技術が開示されている（例えば特許文献1、2）。

【特許文献1】米国特許出願公開第2002/0012846号明細書

【特許文献2】特開2004-139968号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0008】

前処理層によって負極を保護する材料として、特許文献1は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を開示しているが、この材料はイオン導電性に乏しい材料である。そのため層の厚さを極力減少する必要があるが、逆に層が薄いとリチウム金属に対する保護能力が不十分であった。そこで、特許文献2では、イオン導電性に優れた $\text{Li}_3\text{PO}_4$ や $\text{Li}_x\text{PO}_y$ （ $2 < x < 4$ 、 $3 < y < 5$ ）のようなリン酸リチウム系のイオン導電性化合物層が前処理層に用いられている。そして $\text{Li}_3\text{PO}_4$ を窒素雰囲気中でスパッタリングするなどによってLIPON（Lithium Phosphorus Nitride）と称するリン酸リチウムに窒素原子をとり込んだ保護層をその上に形成する技術が開示されている。リチウム金属に対し、窒素雰囲気中でスパッタリングすると、リチウム金属の表面が窒化するため、このような構成にする場合には $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等からなる前処理層を予め設ける必要がある。

#### 【0009】

しかし、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{PO}_y$ 、LIPONは、ごく微量であっても、水分に接すると、もともと+5価で存在したリン（P）が低位の酸化度のリンに還元される。その結果、化合物が分解されて、イオン導電性が著しく低下するという現象が生じる。このような場合、リチウム金属の表面に形成した層が逆に抵抗となり、急速にインピーダンスが上昇して、電池特性が低下する。すなわち保護のために施した処理層はそれ自体もイオン導電性を失い、保護能力が低下し、負極全体のインピーダンスが増加して電池特性が低下する。

#### 【0010】

本発明は上記保護層の水分に対する安定性とイオン導電性の確保とをはかることによって、電池の特性劣化を抑制することを目的とする。すなわち、上記のような保護処理層の変質を抑制し、負極全体のインピーダンス増大を抑制して、電池特性劣化抑制機能を高め、優れたサイクル特性のリチウム金属負極およびこれを用いた電池を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

上記の課題を解決するために、本発明の電池用負極は、少なくともリチウムを含む金属

10

20

30

40

50

と、その金属上に形成されたリチウムイオン導電性物質を含む前処理層と、前処理層上に形成されたリチウム金属保護層とを有する。リチウム金属保護層は  $Li_x P T_y O_z$  からなり、ここでTは元素記号Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、PtおよびAuからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、かつ  $2.0 \leq x \leq 7.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 8.0$  である。望ましくは  $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $3.5 \leq z \leq 4.0$ 、または  $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 7.0$  である。または、少なくともリチウムを含む金属と、その金属上に形成されたリチウムイオン導電性物質を含む前処理層と、前処理層上に形成されたリチウム金属保護層とを有する。リチウム金属保護層は  $Li_x M O_y N_z$  からなり、ここでMは元素記号Si、B、Ge、Al、C、GaおよびSからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、かつ  $0.6 \leq x \leq 1.0$ 、 $1.05 \leq y \leq 1.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または  $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $2.05 \leq y \leq 2.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または  $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または  $4.6 \leq x \leq 5.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$  である。これらのリチウム金属保護層を構成する材料は、リチウムイオン導電性が高く、かつ耐湿性に優れるため、リチウム金属に対する水分の影響が抑制される。

#### 【0012】

さらに前処理層が  $Li_x P T_y O_z$  からなり、ここでTは遷移金属元素であり、 $2.0 \leq x \leq 7.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 8.0$  であることが望ましい。このような材料は  $Li_3 PO_4$  より耐湿性が高い。この材料により前処理層を形成することで、リチウム金属に対する水分の影響がさらに抑制される。

#### 【0013】

さらに本発明による電池は、上記の電池用負極を用いた電池である。

#### 【発明の効果】

#### 【0014】

本発明によれば、リチウムを含む金属負極自体の水分に対する安定性と、そのような負極を用いた電池におけるサイクル特性とを大幅に改善することができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。なお本発明は、本明細書に記載された基本的な特徴に基づく限り、以下の内容に限定されない。

#### 【0016】

##### （実施の形態1）

図1は本実施の形態1における負極とそれを用いた電池の基本構成を示す概略断面図である。電池は、負極4と、それに対向し放電時にリチウムイオンを還元する正極5と、それらに介在しリチウムイオンを伝導する電解質6とを有する。

#### 【0017】

負極4は、リチウム金属1と、リチウム金属1の上に形成されたリチウムイオン導電性物質を含む前処理層2と、前処理層2上に形成されたリチウム金属保護層（以下、保護層と称す）3とを有する構成を基本とする。本実施の形態において、保護層3は  $Li_x P T_y O_z$  からなる。Tは元素記号Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Ag、Ta、W、PtおよびAuからなる元素群から選択された少なくとも1種の元素であり、かつ  $2.0 \leq x \leq 7.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 8.0$ 、または  $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 0.5$ 、 $3.5 \leq z \leq 4.0$ 、または  $2.0 \leq x \leq 3.0$ 、 $0.01 \leq y \leq 1.0$ 、 $3.5 \leq z \leq 7.0$  である。本実施の形態の構成と作用とを説明するに先だって、上記の組成物  $Li_x P T_y O_z$  は、本発明者らによって発見された導電性と耐湿性とに優れた材料であることを付記する。

#### 【0018】

保護層3の組成物  $Li_x P T_y O_z$  は、リン酸リチウムの構成元素成分と遷移金属群T

から構成されている。この組成物においては組成物が水分子と接するとき、遷移金属であるT成分がリン原子に優先して還元されることによってリン酸リチウム成分の分解が抑制され、保護層3自体のイオン導電性の低下が抑制される。さらに保護層3によって前処理層2のイオン導電性固体電解質層とリチウム金属1との強固な保護が達成される。

#### 【0019】

組成物  $Li_x P T_y O_z$  において、遷移金属T成分は水分子との反応をリンの還元に優先させるものであって、リン酸リチウムに原子レベルで取込まれても、さらにリン酸リチウムと粒子レベルで混合されていてもよい。

#### 【0020】

$Li_x P T_y O_z$  の組成物が優れたイオン導電性と湿潤環境におけるイオン導電性固体の分解を抑制する機能を十分得るためには、 $2.0 < x < 7.0$ 、 $0.01 < y < 1.0$ 、 $3.5 < z < 8.0$  が望ましい。この組成は、 $Li_x P T_y O_z$  を形成する際に遷移金属T成分用のターゲットとして遷移金属を用いた場合では  $2.0 < x < 3.0$ 、 $0.01 < y < 0.5$ 、 $3.5 < z < 4.0$ 、遷移金属酸化物を用いた場合は  $2.0 < x < 3.0$ 、 $0.01 < y < 1.0$ 、 $3.5 < z < 7$ 、リチウム遷移金属酸化物を用いた場合では  $2.0 < x < 7.0$ 、 $0.01 < y < 1.0$ 、 $3.5 < z < 8.0$  となる。

#### 【0021】

つぎに、負極4の形成方法について述べる。まずリチウム金属1について述べる。リチウム金属1には、リチウムあるいはリチウム合金の金属板や金属箔を用いる。また、上記のほかに図には示されていないが、シリカやアルミナ、樹脂等の絶縁基板上に、スパッタリングや蒸着などによってリードとして用いる白金、金などの導体を形成し、同じくスパッタリングなどによってリチウム金属箔層を形成し、これらをリチウム金属材料として用いてもよい。さらにリチウム層を直接半導体に形成してもよい。本明細書においてはこれらの材料を総称し、リチウム金属1とする。

#### 【0022】

なお、前処理層2および保護層3は、リチウム金属1の少なくとも正極5に対向させる面に形成されることが好ましい。リチウム金属1の両面が正極5に対面する電池構成に適用する場合は、リチウム金属1の両面に、本構成を適用するのが好ましい。またリチウム金属1の片面が正極5に対向する電池構成では、本構成を片面に形成し、他は必要に応じて、絶縁物等により環境から隔離するのが好ましい。また図には示されていないが、必要に応じて、保護層3で前処理層2の表面とともに周辺を完全に保護層3の材料で被覆するような形態を取ることが可能である。

#### 【0023】

つぎに前処理層2および保護層3の形成について述べる。前処理層2の形成には、固体電解質を形成する材料をターゲットに用い、リチウム金属1を備えた基板上に蒸着やスパッタリングなど既存の薄膜形成法を用いて行なうことができる。その際、リン酸リチウム系の前処理層を  $Li_3 PO_4$ 、 $Li_x PO_y$  ( $2 < x < 4$ 、 $3 < y < 5$ ) などのように、純粋にリン酸リチウム構成成分元素で形成する場合には、 $Li_3 PO_4$  や  $Li_2 PO_3$ 、 $Li_4 P_2 O_7$  をターゲットとして、アルゴン雰囲気や真空雰囲気でスパッタリングを行なうことが好ましい。

#### 【0024】

また  $LiPON$  のようにNをとり込んだ組成物を形成する場合は、リチウム酸素酸塩をターゲットとし、窒素雰囲気でスパッタリングを行なうのが好ましい。

#### 【0025】

なお、前処理層2が、保護層3に使用した組成物に類似する  $Li_x P T_y O_z$  からなることが好ましい。前処理層2を形成する  $Li_x P T_y O_z$  の組成物はTを含めた構成成分は、保護層3のそれと同じであるが、その上に湿潤環境に耐性を持つ強力な保護層3が設けられているので、耐湿性よりもイオン導電性を優先した組成比を選択できる。すなわち具体的には前処理層2の組成範囲は  $2.0 < x < 7.0$ 、 $0.01 < y < 1.0$ 、 $3.5 < z < 8.0$  である。ただし保護層3に適用する組成範囲を前処理層2に用いることは

10

20

30

40

50

特別の支障をきたさない。この場合は前処理層 2 自体が湿潤環境に対して安定でありこれだけでも保護機能が期待できる。前処理層 2 の厚みは  $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$  が好ましい。

#### 【0026】

保護層 3 の厚さは任意であるが、湿潤環境に対する保護能力、インピーダンス、物理的強度などを考慮して  $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$  の薄膜とするのが好ましい。

#### 【0027】

これら薄膜の形成には、蒸着法やスパッタリング法が適し、窒素原子 (N) をとり込まない場合はアルゴン雰囲気や真空、N をとり込む場合には材料を窒素ガスでスパッタリングする方法や、蒸着に窒素イオンを導入するイオンビーム法を組合せる方法など、既存の薄膜作成法を適用可能である。また蒸着法では抵抗加熱蒸着法、イオンビーム蒸着法、電子ビーム蒸着法、レーザーアブレーション法など既存の薄膜形成法を選択することができる。

#### 【0028】

$\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$  の組成物層を形成するには、いずれもリン酸リチウム系化合物と遷移金属元素 T をターゲットとし、アルゴン雰囲気あるいは真空環境でスパッタリングや蒸着により形成するのが好ましい。ここで T 成分のターゲットには、T 成分の単体のほか、遷移金属酸化物などの化合物を用いることができる。このような固体電解質において、リチウム原子、リン原子および酸素原子の価数は、それぞれ +1 価、+5 価および -2 価となる。遷移金属元素 T は化合物をターゲットとして用いた場合には化合物の状態での価数と同じとなる。一方、遷移金属単体をターゲットとして用いた場合には、遷移金属元素 T はリン酸リチウム中に金属の状態に取り込まれていると考えられるため、0 価となる。作成した  $\text{Li}_x\text{PT}_y\text{O}_z$  中の  $x$ 、 $y$ 、及び  $z$  を求める方法として、リン原子の割合をまず 1 とする。次に T 成分とリン原子の割合を誘導結合高周波プラズマ分光分析法 (ICP 分光分析法) などから求めて  $y$  を算出する。さらに窒素酸素分析などの手法によりリン原子あるいは遷移金属原子に対する酸素の割合を求めることで  $z$  を算出する。なお、窒素酸素分析では例えば、材料中に含まれている酸素・窒素を、高温状態での熱分解である不活性ガス-インパルス加熱融解法により抽出し、酸素を CO ガスとして高感度型非分散赤外線検出器にて検出し、窒素を  $\text{N}_2$  ガスとして高感度型熱伝導度検出器にて検出することができる。 $x$  は上記価数を用い、全体の価数が 0 となるものとして求める。

#### 【0029】

上記のように負極 4 を作製することによって、負極 4 の湿潤環境に対する耐久性を高め、これを用いる電池のサイクル特性劣化抑制機能を高めることができる。そしてこのような負極 4 は、すでに述べたように正極活物質、電解質の形態や材料の組合せに拘わることなく、殆どすべてのリチウム電池系に適用できる。すなわち、リチウム金属またはリチウム合金を負極として用いる全てのリチウム電池に適用可能であり、その保存性や充放電サイクル特性が向上する。

#### 【0030】

以下、具体的な実施例によって本発明による実施の形態の特徴と効果を述べる。

#### 【実施例 1】

#### 【0031】

以下のようにしてリチウム金属 1 上に  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  からなる前処理層 2、さらにその上に  $\text{Li}_x\text{PW}_y\text{O}_z$  の組成物からなる保護層 3 を形成した。

#### 【0032】

まず、前処理層 2 の作製について述べる。ターゲットに直径 4 インチの  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を用い、アルゴン雰囲気、 $5\text{mTorr}$  の内部圧力、RF パワー  $100\text{W}$  の条件で、10 分間スパッタリングを行ない、前処理層 2 を作製した。このようにして得られた前処理層 2 の厚さは  $0.06 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0033】

次に保護層 3 の作製について述べる。サンプル 1 ~ 17 では、ターゲットに  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  と表 1 に示したような遷移金属をそれぞれ用い、RF パワー  $25\text{W}$  の条件で、上記前処

10

20

30

40

50

理層 2 上に 30 分間スパッタリングした。得られた保護層 3 の厚さは約  $0.15 \mu\text{m}$  であった。保護膜の組成は、保護膜形成時に基板となる金属リチウムの脇に白金板を設置して作製したサンプルを、誘導結合高周波プラズマ分光分析法 (ICP 分光分析法) および不活性ガス - インパルス加熱融解法にて測定した。この手法によると、上記組成物の組成は  $\text{Li}_{2.8}\text{PT}_{0.2}\text{O}_{3.9}$  であった。

#### 【0034】

サンプル 1 ~ 17 の特性を従来技術と比較するために、サンプル 1 の保護層 3 の代わりに、従来の保護材料 LIPON を形成した比較サンプル 1 を作製した。LIPON の形成にあたっては、ターゲットに  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  を用い、窒素雰囲気、 $5\text{mTorr}$ 、 $100\text{W}$  の RF パワーの条件で 30 分スパッタリングした。

10

#### 【0035】

つぎに上記のように作製した各種負極 4、およびこれを用いた電池におけるサイクル特性を評価するために、下記の手順で硫黄を活物質とする正極 5 を作製し、リチウム - 硫黄電池を作製した。

#### 【0036】

まず昇華精製硫黄 (Submiled Sulpher) にイソプロピルアルコールを加えて液状にし、ボールミルを使用して、平均粒度が  $5 \mu\text{m}$  になるように粉碎した。粉碎された硫黄にカーボンブラックとバインダーを加え、硫黄 : カーボンブラック : バインダーが  $60 : 20 : 20$  の重量比となるよう材料を混合した。

#### 【0037】

上記バインダーにはポリエチレンオキシド (分子量 : 約  $5 \times 10^6$ ) を用いた。混合に際し、混合溶媒としてアセトニトリルを加え、ボールミルを用いて混合した。このようにして均一に分散された、粘性を有するスラリーを、炭素がコーティングされたアルミニウム箔上に注ぎ、ドクターブレード法で厚さを調節し、これを乾燥して正極 5 を作製した。

20

#### 【0038】

上記で得られた正極 5 と上述した各負極 4 のサンプルを用い、アルゴン雰囲気のグローブボックス中でコイン型リチウム硫黄電池を作製した。両極を、セパレータを介してボタン型ケースに収納し、電解質 6 である電解液には溶質として  $1\text{M LiSO}_3\text{CF}_3$  を含む 1、3 - ジオキソラン / ジクライム / スルホン / ジメトキシエタン (体積比  $50 : 20 : 10 : 20$ ) の混合溶媒を使用した。

30

#### 【0039】

上記有機溶媒については、公知の方法により繰り返し除湿し、電解液の注入時には水分量が  $20\text{ppm}$  以下のレベルに低減されていた。

#### 【0040】

つぎに上記各電池を温度  $20^\circ\text{C}$ 、相対湿度  $50\%$  の恒温槽に収納し、充電レート ;  $0.1\text{C}$ 、充電終止電圧 ;  $2.8\text{V}$ 、放電レート ;  $0.1\text{C}$ 、放電終了電圧 ;  $1.4\text{V}$  で充放電を行った。以下、初回の放電容量に対するサイクル中の放電容量の比率、すなわち容量維持率の変化を調べ、また必要に応じて  $100$  サイクル経過後の容量維持率を比較した結果を示す。

#### 【0041】

結果を表 1 にまとめた。

40

#### 【0042】

【表 1】

サンプル	遷移金属元素	放電容量維持率 (%)
1	W	65.0
2	Mo	63.7
3	Ta	59.5
4	Ti	60.9
5	V	60.0
6	Cr	62.0
7	Mn	59.6
8	Fe	60.5
9	Co	63.3
10	Ni	62.3
11	Cu	63.0
12	Zr	63.2
13	Nb	60.2
14	Ru	60.5
15	Ag	60.3
16	Pt	62.7
17	Au	63.6
比較サンプル 1	—	43.4

10

20

## 【0043】

LIPONからなる保護層を用いた比較サンプルでは100サイクル経過後の容量維持率が43.4%であった、これに対して $Li_xPWyO_z$ からなる保護層を形成したサンプル1～17の電池は、100サイクル経過後でもおおむね60%以上の容量維持率を維持し、優れたサイクル特性を示した。

## 【0044】

図2にはサンプル1の電池と比較サンプル1の電池との容量維持率とサイクル数の関係（サイクル特性）を示した。図2から明らかなように、LIPONからなる保護層を用いた比較サンプル1の電池は容量低下が大きく、60サイクルを過ぎると容量維持率が急速に低下した。これに対して、 $Li_xPWyO_z$ からなる保護層を形成したサンプル1の電池は、100サイクルでも60%以上の容量維持率を維持し、優れたサイクル特性を示した。

30

## 【実施例2】

## 【0045】

表2に示したサンプル1A～1Hの作製においては、サンプル1の構成においてスパッタリング時にRFパワーを変化させて保護層3の組成物におけるWとPのモル比率であるW/Pが異なる $Li_xPWyO_z$ の組成物からなる保護層3を形成した。W/Pは組成式におけるyに相当する。比較サンプル2（y=0）は、Wをターゲットに加えないで作製した。他の条件はサンプル1に準じた。

40

## 【0046】



【表 2】

サンプル	y
1 A	0.005
1 B	0.01
1 C	0.05
1 D	0.1
1 E	0.2
1 F	0.5
1 G	0.6
1 H	0.8
比較サンプル 2	0

10

## 【0047】

図3は、異なるW/Pのモル比（すなわちyの値）を持つ $Li_xPW_yO_z$ を保護層3に形成して構成された負極を用い、実施例1と同様の手法により作製した電池について、実施例1と同様の条件で充放電を行なった結果得られた、100サイクル目の容量維持率とyとの関係を示している。図3から明らかなように、W/Pのモル比（すなわちyの値）が0.01以上、0.5以下で容量維持率が60%以上となり、良好な特性を示した。

## 【0048】

また、金属リチウムとの反応性を見るために、金属リチウムの表面に直接 $Li_xPT_yO_z$ を形成したものを露点温度が-40℃のドライエアー環境下に2週間放置した。その結果、yが0.6以上では金属リチウム表面に変色が見られた。

20

## 【0049】

以上の結果からyの好ましい範囲は0.01以上0.5以下である。

## 【実施例3】

## 【0050】

保護層3を形成するときに、遷移金属元素Tの単体に代えて、表3に示される遷移金属酸化物を用いたこと以外、実施例1と同様にして電池を作製した。得られた電池を、それぞれサンプル18～31とした。また、サンプル18～31における保護層3の組成を表3に示す。比較として、保護層3が $LiPON$ である電池を実施例1と同様の手法により作製し、これを比較サンプル3とした。この比較サンプル3は、実施例1の比較サンプル1と同じものである。得られた電池を実施例1と同様の条件で評価した結果を表3に示す。

30

## 【0051】

【表 3】

サンプル	遷移金属 酸化物	保護層組成	放電容量 維持率 (%)
1 8	WO <sub>3</sub>	Li <sub>2.8</sub> PW <sub>0.2</sub> O <sub>4.5</sub>	66.6
1 9	MoO <sub>3</sub>	Li <sub>2.8</sub> PMo <sub>0.2</sub> O <sub>4.5</sub>	65.0
2 0	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2.8</sub> PTa <sub>0.2</sub> O <sub>4.4</sub>	62.5
2 1	TiO <sub>2</sub>	Li <sub>2.8</sub> PTi <sub>0.2</sub> O <sub>4.3</sub>	63.2
2 2	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2.8</sub> PV <sub>0.2</sub> O <sub>4.4</sub>	61.1
2 3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>2.8</sub> PCr <sub>0.2</sub> O <sub>4.2</sub>	63.4
2 4	MnO <sub>2</sub>	Li <sub>2.8</sub> PMn <sub>0.2</sub> O <sub>4.3</sub>	60.2
2 5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>2.8</sub> PFe <sub>0.2</sub> O <sub>4.17</sub>	61.5
2 6	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Li <sub>2.8</sub> PCo <sub>0.2</sub> O <sub>4.17</sub>	64.2
2 7	NiO	Li <sub>2.8</sub> PNi <sub>0.2</sub> O <sub>4.1</sub>	63.3
2 8	CuO	Li <sub>2.8</sub> PCu <sub>0.2</sub> O <sub>4.1</sub>	63.9
2 9	ZrO <sub>2</sub>	Li <sub>2.8</sub> PZr <sub>0.2</sub> O <sub>4.3</sub>	64.8
3 0	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Li <sub>2.8</sub> PNb <sub>0.2</sub> O <sub>4.4</sub>	62.0
3 1	Ag <sub>2</sub> O	Li <sub>2.8</sub> PAg <sub>0.2</sub> O <sub>4.0</sub>	61.3
比較サンプル 3	—	Li <sub>2.8</sub> PO <sub>3.45</sub> N <sub>0.3</sub>	43.4

10

20

## 【0052】

LiPONからなる保護層を用いた比較サンプル 3 では 100 サイクル経過後の放電容量維持率が 43.4 % であった、これに対して Li<sub>x</sub>PT<sub>y</sub>O<sub>z</sub> からなる保護層を形成したサンプル 18 ~ 31 の電池は、100 サイクル経過後でも 60 % 以上の容量維持率を示し、優れたサイクル特性を示した。

## 【実施例 4】

## 【0053】

保護層 3 を形成する場合に、ターゲットとして遷移金属元素 T の単体に代えて、表 4 に示すようナリチウム遷移金属酸化物を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、電池を作製した。このようにして得られた電池を、それぞれサンプル 32 ~ 40 とした。また、サンプル 32 ~ 40 における保護層 3 の組成を表 4 に示す。比較として、保護層 3 がリチウム遷移金属酸化物を含まない試験サンプルを実施例 1 と同様の手法により作製し、これを比較サンプル 4 とした。この比較サンプルは、実施例 1 の比較サンプル 1 と同じものである。得られた電池を実施例 1 と同様の条件で評価した結果を表 4 に示す。

30

## 【0054】

【表 4】

サンプル	リチウム遷移 金属酸化物	保護層組成	放電容量維 持率 (%)
3 2	Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Li <sub>3.5</sub> PW <sub>0.25</sub> O <sub>5.0</sub>	65.9
3 3	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Li <sub>3.5</sub> PMo <sub>0.25</sub> O <sub>5.0</sub>	65.8
3 4	Li <sub>3</sub> TaO <sub>4</sub>	Li <sub>3.75</sub> PTa <sub>0.25</sub> O <sub>5.0</sub>	61.8
3 5	Li <sub>4</sub> TiO <sub>4</sub>	Li <sub>4.0</sub> PTi <sub>0.25</sub> O <sub>5.0</sub>	62.6
3 6	Li <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	Li <sub>3.75</sub> PV <sub>0.25</sub> O <sub>5.0</sub>	60.6
3 7	Li <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Li <sub>3.5</sub> PCr <sub>0.25</sub> O <sub>5.0</sub>	62.4
3 8	LiMnO <sub>4</sub>	Li <sub>3.25</sub> PMn <sub>0.25</sub> O <sub>5.0</sub>	59.2
3 9	Li <sub>4</sub> ZrO <sub>4</sub>	Li <sub>4.0</sub> PZr <sub>0.25</sub> O <sub>5.0</sub>	64.3
4 0	Li <sub>3</sub> NbO <sub>4</sub>	Li <sub>3.75</sub> PNb <sub>0.25</sub> O <sub>5.0</sub>	61.7
比較サンプル 4	—	Li <sub>2.8</sub> PO <sub>3.45</sub> N <sub>0.3</sub>	43.4

40

## 【0055】

50

LIPONからなる保護層を用いた比較サンプル4では100サイクル経過後の放電容量維持率が43.4%であった、これに対して $Li_xPWyO_z$ からなる保護層を形成したサンプル32~40の電池は、100サイクル経過後でもおおむね60%以上の放電容量維持率を示し、優れたサイクル特性を示した。

#### 【実施例5】

#### 【0056】

保護層3の形成時に、ターゲットとして遷移金属元素Tの単体に代えて、リチウム酸素酸塩であるタングステン酸リチウム( $Li_2WO_4$ )を用いた。リン原子(P)に対するタングステン(W)のモル比 $W/P$ (すなわちyの値)を、表5に示されるように変化させたこと以外、実施例1と同様にして、電池を作製した。このようにして得られた電池をそれぞれ、セル41~46とした。なお、セル43は、実施例4のセル32と同じものである。比較サンプル5( $y=0$ )は、Wをターゲットに加えないで作製した。得られた電池を実施例1と同様の条件で評価した結果を表5に示す。

#### 【0057】

#### 【表5】

サンプル	y	保護層組成	放電容量維持率(%)
41	0.01	$Li_{3.02}PW_{0.01}O_{4.04}$	50.2
42	0.1	$Li_{3.2}PW_{0.1}O_{4.4}$	62.1
43	0.25	$Li_{3.5}PW_{0.25}O_{5.0}$	65.9
44	0.33	$Li_{3.66}PW_{0.33}O_{5.32}$	65.6
45	1.00	$Li_{5.0}PW_{1.00}O_{8.0}$	63.7
46	2.00	$Li_{7.0}PW_{2.00}O_{12.0}$	40.8
比較サンプル5	3.45	$Li_{2.8}PO_{3.45}N_{0.3}$	43.4

#### 【0058】

また図4には表5の値をプロットしたものを示した。この図からyが0.01以上1.0以下の範囲で容量維持率が60%以上であり、優れたサイクル特性を示した。

#### 【0059】

図3と図4とを比較すると、ターゲットとしてWに代えて $Li_2WO_4$ を用いた場合、yの値が同じでも容量維持率はターゲットがWの場合よりも低下する。しかしながら、yが0.5よりも大きく、1.0以下の場合でも容量維持率が60%以上となっている。

#### 【0060】

この理由は明らかではないが、別の検討においてy値の大きさによって保護層3と金属リチウムの反応性が変化することがわかっている。すなわち、金属リチウムの表面に直接 $Li_xPW_yO_z$ を形成し、それを露点温度が-40のドライエアー環境下に2週間放置した後、金属リチウムの表面を観察すると、y値が大きい場合に変色が見られる。ターゲットにWを用いた場合、y値が0.5より大きい場合に変色が見られるが、ターゲットに $Li_2WO_4$ を用いた場合には、y値が1.0より大きい場合に変色が見られる。すなわち、y値が0.5より大きく1.0以下の場合でも $Li_xPW_yO_z$ と金属リチウムの反応性が低いことがわかる。放電時には負極1においてリチウムイオンが還元されることから、同様の反応が生じているため、このような結果になっているものと推測される。

#### 【0061】

以上のように、Pに対するT成分のモル比率であるy値は適正な範囲を有する。そしてT成分をどのようなターゲットから得るかにより、y値に応じてx値、z値の適正範囲はそれぞれ自動的に決まる。これは前述のようにそれぞれの原子の価数が決まっているためである。すなわち、ターゲットが遷移金属である場合は2.0 x 3.0、0.01 y 0.5、3.5 z 4.0であり、ターゲットが遷移金属酸化物である場合は2.0 x 3.0、0.01 y 1.0、3.5 z 7.0であり、ターゲットがリチウム酸素酸塩である場合は2.0 x 7.0、0.01 y 1.0、3.5 z 8

10

20

30

40

50

． 0 である。

【 0 0 6 2 】

( 実施の形態 2 )

本発明の実施の形態 2 における基本構成を示す概念図は、図 1 と同様である。本実施の形態による負極 4 における保護層 3 は  $Li_x MO_y N_z$  からなる。M は元素記号 Si、B、Ge、Al、C、Ga および S からなる元素群から選択された少なくとも 1 種の元素であり、かつ  $0.6 \leq x \leq 1.0$ 、 $1.05 \leq y \leq 1.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または  $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $2.05 \leq y \leq 2.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または  $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$ 、または  $4.6 \leq x \leq 5.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$  である。組成物  $Li_x MO_y N_z$  もまた、本発明者らによって発見された導電性と耐湿性との優れた材料である。

【 0 0 6 3 】

$Li_x MO_y N_z$  における成分元素 M と酸素との結合は、窒化リン酸リチウムにおけるリンと酸素との結合と比べて熱力学的に安定な結合が形成された組成物である。そのために、この組成物は水分子と接しても固体電解質の構造が安定に保たれ、湿潤環境でのイオン導電性の低下が抑制される。さらに保護層 3 の安定化によって前処理層 2 のイオン導電性固体電解質層とリチウム金属との強固な保護が達成される。

【 0 0 6 4 】

組成物  $Li_x MO_y N_z$  において、M と酸素との結合は湿潤環境でも窒化リン酸リチウムにおけるリンと酸素との結合と比べてより安定な結合を形成させる役割をする。一方では  $Li_x MO_y N_z$  は好ましいイオン導電性を示すことが要求される。

【 0 0 6 5 】

上記の観点から、リチウム酸素酸塩が  $LiBiO_2$ 、 $LiAlO_2$  または  $LiGaO_2$  である場合、すなわち上記の一般式において、M が Bi、Al または Ga である場合、 $0.6 \leq x \leq 1.0$ 、 $1.05 \leq y \leq 1.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$  であるのが好ましい。

【 0 0 6 6 】

リチウム酸素酸塩が  $Li_2SiO_3$ 、 $Li_2GeO_3$  または  $Li_2CO_3$  である場合、すなわち上記の一般式において、M が Si、Ge または C である場合、 $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $2.05 \leq y \leq 2.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$  であるのが好ましい。

【 0 0 6 7 】

リチウム酸素酸塩が  $Li_2SO_4$  である場合、すなわち上記の一般式において、M が S である場合、 $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$  であるのが好ましい。

【 0 0 6 8 】

リチウム酸素酸塩が  $Li_5AlO_4$  である場合、すなわち上記の一般式において、M が Al である場合、 $4.6 \leq x \leq 5.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$  であるのが好ましい。

【 0 0 6 9 】

x および y は原材料に用いるリチウム酸素酸塩の量と種類によって変化させることができ、z は保護層を形成する場合の窒素の量や圧力によって変化させることができる。イオン導電性の観点からは、とくに z の範囲が重要であって、 $0.01$  未満ではイオン導電性に問題が生じ、逆に z が  $0.5$  を超えると、骨格構造が破壊されやすくなり、いずれもイオン導電性に支障が生じる。

【 0 0 7 0 】

$Li_x MO_y N_z$  の保護層 3 を形成するには、ターゲットにリン酸リチウム系の化合物および  $Li_2SiO_3$ 、 $LiBO_2$ 、 $LiAlO_2$ 、 $Li_5AlO_4$ 、 $Li_2GeO_3$ 、 $LiGaO_2$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $Li_2CO_3$  などの M 元素群を含んだリチウム酸素酸塩を用いるのが好ましい。N のとり込みには窒素ガスによるスパッタリング法や窒素雰囲気

10

20

30

40

50

の蒸着法を適用し、酸素原子の一部を窒素原子に置換させるのが好ましい。また上記のリチウム酸素酸塩に代わって、 $\text{Li}_2\text{O}$ と $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ などM元素の酸化物あるいはこれらの混合物をターゲットに用いることが可能である。このような固体電解質において、リチウム原子および酸素原子の価数は、それぞれ+1価および-2価となる。また窒素原子は-3価である。M元素は、ターゲットとして用いた化合物における価数と同じである。

#### 【0071】

作成した $\text{Li}_x\text{MO}_y\text{N}_z$ 中の $x$ 、 $y$ 、及び $z$ を求める方法として、まずM元素の割合を1する。次にM元素に対する酸素原子および窒素原子の割合を窒素酸素分析などの手法により求め、 $y$ および $z$ を算出する。 $x$ は上記価数を用い、全体の価数が0となるものとして求める。

10

#### 【0072】

これ以外の、前処理層2の形成方法や好ましい組成や形態、リチウム金属1の形態、保護層3の形成方法や厚さ等は、実施の形態1と同様である。

#### 【0073】

上記のように負極4を作製することによって、負極4の湿潤環境に対する耐久性を高め、これを用いる電池のサイクル特性劣化抑制機能を高めることができる。そしてこのような負極4は、すでに述べたように正極活物質、電解質6の形態や材料の組合せに拘わることなく、殆どすべてのリチウム電池系に適用できる。すなわち、リチウム金属またはリチウム合金を負極として用いる全てのリチウム電池に適用可能であり、その保存性や充放電サイクル特性が向上する。

20

#### 【0074】

以下、具体的な実施例によって本発明による実施の形態の特徴と効果を述べる。

#### 【実施例6】

#### 【0075】

一例として、サンプル1と同様にしてリチウム金属1上に $\text{Li}_2\text{PO}_3$ からなる前処理層2を形成し、さらにその上に $\text{Li}_x\text{MO}_y\text{N}_z$ の組成物からなる保護層3を形成した。

#### 【0076】

保護層3の形成には表6に示したリチウム酸素酸塩をそれぞれターゲットとして用い、RFマグネトロンスパッタ法を使用し、窒素ガスを用いてスパッタリングした。スパッタリング条件は、内圧2.7Pa、ガス流量10sccm、高周波照射パワー200W、スパッタ時間20分間とした。得られた保護層3の厚さはおおむね0.15μmであった。

30

#### 【0077】

得られた負極を用い、実施例1と同様にして電池を作製した。得られた電池を、それぞれサンプル50～57とした。それぞれのサンプルの保護層3の組成を表6に示す。比較として、保護層3がLIPONから成る電池を実施例1と同様の手法により作製し、これを比較サンプル6とした。なお、比較サンプル6は実施例1の比較サンプル1と同じものである。得られたサンプルを実施例1と同様の条件で評価した結果を表6に示す。

#### 【0078】

【表 6】

サンプル	リチウム酸素酸塩	保護層組成	放電容量維持率 (%)
5 0	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	$\text{Li}_{1.8}\text{SiO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	69.5
5 1	$\text{LiBO}_2$	$\text{Li}_{0.8}\text{BO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$	63.9
5 2	$\text{Li}_2\text{GeO}_3$	$\text{Li}_{1.8}\text{GeO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	60.6
5 3	$\text{LiAlO}_2$	$\text{Li}_{0.8}\text{AlO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$	66.0
5 4	$\text{Li}_5\text{AlO}_4$	$\text{Li}_{4.8}\text{AlO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	69.8
5 5	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_{1.8}\text{CO}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	61.6
5 6	$\text{LiGaO}_2$	$\text{Li}_{0.8}\text{GaO}_{1.45}\text{N}_{0.3}$	65.8
5 7	$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_{1.8}\text{SO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	60.9
比較サンプル 6	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	$\text{Li}_{2.8}\text{PO}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	43.4

10

## 【0079】

LIPONからなる保護層3を用いた比較サンプル6では100サイクル経過後の容量維持率が43.4%であった、これに対して $\text{Li}_x\text{MO}_y\text{N}_z$ からなる保護層を形成したサンプル50~57の電池は、100サイクル経過後でも60%以上の容量維持率を示し、優れたサイクル特性を示した。

## 【実施例7】

## 【0080】

保護層3の形成に表7に示したリチウム酸素酸塩の混合物(モル比1:1)を用いた以外は実施例6と同様の条件で、表7に示すリチウム酸素酸塩の窒化物からなる保護層3が形成された負極を得た。これ以外は実施例6と同様の条件で電池を作製し、実施例1と同様の条件でサイクル特性を評価した。保護層3の組成と評価結果を表7に示す。

20

## 【0081】

【表 7】

サンプル	リチウム酸素酸塩	保護層組成	放電容量維持率 (%)
5 8	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{LiBO}_2$	$\text{Li}_{2.3}\text{Si}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	70.3
5 9	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_2$	$\text{Li}_{3.8}\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	74.5
6 0	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_{2.8}\text{Si}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{O}_{2.95}\text{N}_{0.3}$	69.2
6 1	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_{2.8}\text{Si}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	68.7
6 2	$\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_4\text{GeO}_2$	$\text{Li}_{2.3}\text{B}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{O}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	70.4
6 3	$\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	$\text{Li}_{2.8}\text{B}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	69.3
6 4	$\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_{1.3}\text{B}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{O}_{1.95}\text{N}_{0.3}$	65.1
6 5	$\text{LiBO}_2$ 、 $\text{LiGaO}_2$	$\text{Li}_{0.8}\text{B}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{O}_{1.45}\text{N}_{0.3}$	67.3
6 6	$\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_{1.3}\text{B}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	64.7
6 7	$\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_{2.5}\text{Ge}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{O}_{2.95}\text{N}_{0.3}$	69.2
6 8	$\text{Li}_4\text{GeO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{Li}_{2.8}\text{Ge}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_{3.45}\text{N}_{0.3}$	68.8
6 9	$\text{LiGaO}_2$ 、 $\text{Li}_5\text{AlO}_4$	$\text{Li}_{2.8}\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_{2.45}\text{N}_{0.3}$	70.3
7 0	$\text{Li}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	$\text{Li}_{1.8}\text{S}_{0.5}\text{C}_{0.5}\text{O}_{2.95}\text{N}_{0.3}$	63.5

30

40

## 【0082】

実施例6で示したようにLIPONからなる保護層を用いた比較サンプル6では100サイクル経過後の容量維持率が43.4%であったのに対して、表7に示した組成からなる保護層を形成したサンプル58~70の電池は、100サイクル経過後でも60%以上の容量維持率を示し、優れたサイクル特性を示した。

## 【実施例8】

## 【0083】

ここでは窒素とケイ素のモル比( $\text{N}/\text{Si}$ )が異なる $\text{Li}_x\text{MO}_y\text{N}_z$ を保護層3とし

50

て形成して構成された電池について、実施例 1 と同様の条件で充放電を行ない、100 サイクル経過後の容量維持率と  $N/Si$  のモル比（すなわち  $z$  の値）との関係を評価した。

#### 【0084】

表 8 に示すサンプル 50A ~ 50H の作製においては、サンプル 50 の構成において窒素圧力を変化させて保護層 3 の組成物における  $z$  の値が異なる  $Li_xMO_yN_z$  の組成物からなる保護層 3 を形成した。他の条件は実施例 6 に準じた。表 8 には前処理層及び保護膜の組成を示す。また実施例 1 と同様の手法により評価した結果を図 5 に示す。

#### 【0085】

#### 【表 8】

サンプル	前処理層組成	保護層組成
50A	$Li_3PO_4$	$Li_{1.8}SiO_{2.89}N_{0.005}$
50B	$Li_3PO_4$	$Li_{1.8}SiO_{2.88}N_{0.01}$
50C	$Li_3PO_4$	$Li_{1.8}SiO_{2.75}N_{0.1}$
50D	$Li_3PO_4$	$Li_{1.8}SiO_{2.45}N_{0.3}$
50E	$Li_3PO_4$	$Li_{1.8}SiO_{2.15}N_{0.5}$
50F	$Li_3PO_4$	$Li_{1.8}SiO_{2.00}N_{0.6}$
50G	$Li_3PO_4$	$Li_{1.8}SiO_{1.70}N_{0.8}$
50H	$Li_3PO_4$	$Li_{1.8}SiO_{1.40}N_{1.0}$

10

20

#### 【0086】

図 5 から明らかなように、容量維持率は  $z$  に大きく依存し、0.01 以上で改善効果が見られた。さらに  $z$  値の増大するに伴って、容量維持率も増大し、 $z$  が 0.3 以上 0.5 以下でもっとも高い値が安定して得られた。しかし  $z$  が 0.5 を超えると急激に容量維持率が低下して、 $z$  が 0.8 では完全に実用性が失われた。上記の結果から、 $z$  については 0.3 以上 0.5 以下がもっとも好ましい範囲であると考えられる。

#### 【0087】

以上のように、 $Si$  に対する  $N$  のモル比率である  $z$  値は適正な範囲を有する。そしてスパッタリングのターゲットにリチウム酸素酸塩を用いた場合、 $z$  値に応じて  $x$  値、 $y$  値の適正範囲はそれぞれ自動的に決まる。これは前述のようにそれぞれの原子の価数が決まっているためである。すなわち、リチウム酸素酸塩が  $LiBiO_2$ 、 $LiAlO_2$  または  $LiGaO_2$  である場合、すなわち上記の一般式において、 $M$  が  $Bi$ 、 $Al$  または  $Ga$  である場合、 $0.6 \leq x \leq 1.0$ 、 $1.05 \leq y \leq 1.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$  である。リチウム酸素酸塩が  $Li_2SiO_3$ 、 $Li_2GeO_3$  または  $Li_2CO_3$  である場合、すなわち上記の一般式において、 $M$  が  $Si$ 、 $Ge$  または  $C$  である場合、 $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $2.05 \leq y \leq 2.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$  である。リチウム酸素酸塩が  $Li_2SO_4$  である場合、すなわち上記の一般式において、 $M$  が  $S$  である場合、 $1.6 \leq x \leq 2.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$  である。リチウム酸素酸塩が  $Li_5AlO_4$  である場合、すなわち上記の一般式において、 $M$  が  $Al$  である場合、 $4.6 \leq x \leq 5.0$ 、 $3.05 \leq y \leq 3.99$ 、および  $0.01 \leq z \leq 0.5$  である。

30

40

#### 【実施例 9】

#### 【0088】

ここでは前処理層 2 の組成が異なるサンプル 71 の評価結果を、サンプル 50 と比較して説明する。前処理層 2 に  $Li_xPW_yO_z$  の組成物、保護層 3 に  $Li_xSiO_yN_z$  組成物を形成した負極 4 を用い、実施例 1 の手法により作製した電池をサンプル 71 とした。前処理層 2 の作製条件は、 $Li_3PO_4$  ターゲットには RF パワー 100 W の条件で、金属タングステンターゲットには RF パワー 25 W の条件で、スパッタリングを行った。これ以外の条件は、サンプル 1 と同様である。このようにして得られた前処理層 2 の厚さは  $0.05 \mu m$  で、 $Li_xPW_yO_z$  において  $x = 2.8$ 、 $y = 0.2$ 、 $z = 3.9$  であ

50

った。なお、保護層 3 はサンプル 50 同様に形成した。

【0089】

実施例 1 と同様の条件により評価したサイクル特性をサンプル 71 とサンプル 50 について比較したのが図 6 である。図 6 から明らかなように、サンプル 71 はサンプル 50 よりもさらに良好なサイクル特性を示している。これは、前述のようにサンプル 71 に使用した前処理層 2 自体が湿潤環境に対して安定であるためである。

【0090】

なお、サンプル 71 では、 $Li_xMO_yN_z$  を保護層 3 とした例について説明したが、保護層 3 に  $Li_xPT_yO_z$  を適用しても同様の効果が得られる。

【0091】

以上の結果から、本発明のいずれの実施形態においても、従来の技術に比べて優れたサイクル特性改善効果を生じた。従来保護に用いられてきた  $LiPON$  や  $Li_3PO_4$  などのイオン導電性組成物が、ppm レベルに水を含むような環境に遭遇すると安定性を失いやすくインピーダンスが増加する傾向にある。これに対し、本発明に用いられる一般式  $Li_xPT_yO_z$  や  $Li_xMO_yN_z$  の組成物は、湿潤環境に対して優れた安定性を示す。また劣化した電池では保護層 3 の組織に変化が見られ、イオン導電性が大幅に低下する。これらから推察すると、上記サイクル特性改善効果の差は湿潤環境に優れた安定性を示す  $Li_xPT_yO_z$  や  $Li_xMO_yN_z$  の組成物の保護層へ適用が、保護層とさらに内部の前処理層のインピーダンス増大を抑制し、従来のイオン導電性保護層を上回る優れたサイクル特性をもたらしたものと考えられる。

【0092】

なお、上記実施の形態では、正極に硫黄を、電解質に有機電解液を用いた電池を例に説明したが、電池構成はこれに限定されない。正極には  $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$  等の酸化物を用いてもよい。また電解質には、実施の形態以外の組成の有機電解液を用いても、保護層 3 に用いた固体電解質を用いてもよい。後者の場合、保護層 3 が電解質 6 を兼ねる。この場合、水分は有機電解液を介して浸入するのではなく、電池外部から直接、保護層 3 に浸入する。いずれの構成においても、保護層 3 が前処理層 2 とリチウム金属 1 とを保護し、良好な特性の電池が得られる。

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明に係る電池用負極は、リチウムを含む金属負極自体の水分に対する安定性および微量に水分を混入する危険性のある電解質を用いる電池においてサイクル特性を大幅に改善することができる。そのため、今後増大する常温型リチウム電池の特性の安定化や高エネルギー密度化に寄与する。

【図面の簡単な説明】

【0094】

【図 1】本発明の実施の形態における負極と、それを用いる電池の基本構成を示す概略断面図

【図 2】本発明の実施の形態 1 におけるサイクル特性図

【図 3】本発明の実施例 2 における保護層組成物の  $y$  と容量維持率との関係を示す図

【図 4】本発明の実施例 5 における保護層組成物の  $y$  と容量維持率との関係を示す図

【図 5】本発明の実施例 8 における保護層組成物の  $z$  と容量維持率との関係を示す図

【図 6】本発明の実施例 9 におけるサイクル特性図

【符号の説明】

【0095】

- 1 リチウム金属
- 2 前処理層
- 3 保護層
- 4 負極
- 5 正極

10

20

30

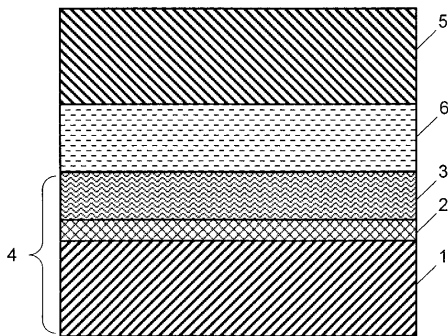
40

50

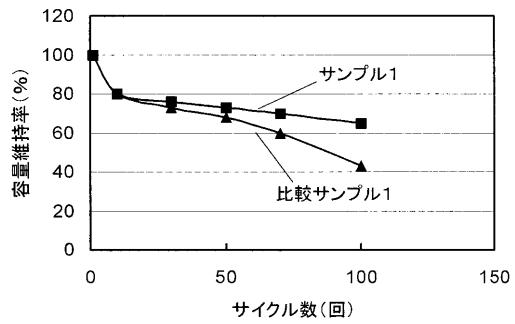


## 6 電解質

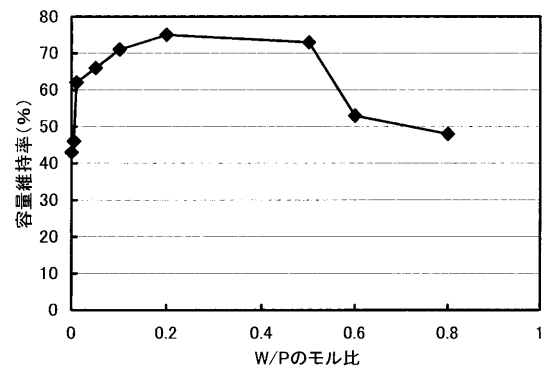
【図 1】



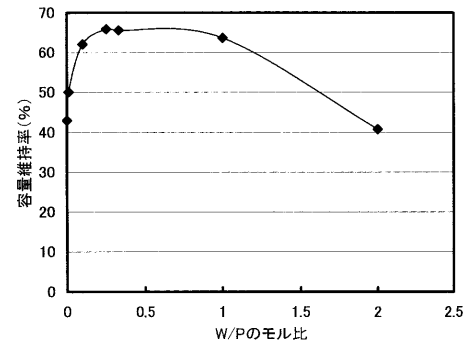
【図 2】



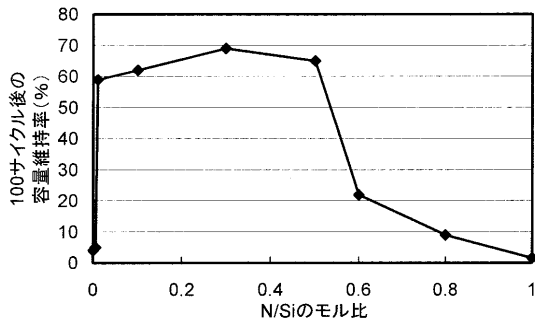
【図 3】



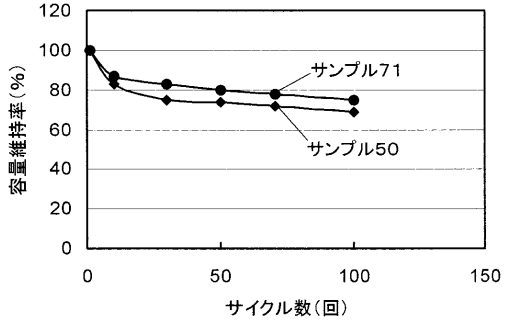
【図 4】



【図 5】



【図 6】



---

フロントページの続き

(72)発明者 柴野 靖幸

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

(72)発明者 伊藤 修二

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ04 AJ05 AK05 AL12 AM02 AM04 AM05 AM07 BJ03 BJ12  
BJ13 CJ22 CJ24 DJ09 DJ17 EJ03 HJ02  
5H050 AA07 AA09 BA16 CA11 CB12 DA03 DA13 EA12 EA14 FA04  
FA18 GA22 GA24 HA02