

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5155278号  
(P5155278)

(45) 発行日 平成25年3月6日(2013.3.6)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.	F I	
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00	1 1 0
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16	F
HO 1 M 4/36 (2006.01)	HO 1 M 4/36	C
HO 1 M 4/525 (2010.01)	HO 1 M 4/52	1 0 2
HO 1 M 4/505 (2010.01)	HO 1 M 4/50	1 0 2
請求項の数 6 (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2009-245688 (P2009-245688)  
 (22) 出願日 平成21年10月26日(2009.10.26)  
 (65) 公開番号 特開2011-91005 (P2011-91005A)  
 (43) 公開日 平成23年5月6日(2011.5.6)  
 審査請求日 平成23年6月3日(2011.6.3)

(73) 特許権者 390022471  
 アオイ電子株式会社  
 香川県高松市香西南町455番地の1  
 (73) 特許権者 000004341  
 日油株式会社  
 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号  
 (74) 代理人 100102314  
 弁理士 須藤 阿佐子  
 (74) 代理人 100123984  
 弁理士 須藤 晃伸  
 (72) 発明者 橋本 建次  
 香川県高松市香西南町455番地の1 ア  
 オイ電子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性高分子電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

組成が  $LiNi_{1-(x+y)}Co_xM_yO_2$  (式中、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$  であり、M: Al、Mn、B、Ti、Nb、Wからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。) である活物質を含み、合材層の重量が  $190 g/m^2$  未満の正極と、表面に非晶質炭素を被覆させたグラファイト材料を活物質として含む負極と、前記正極および前記負極の間に介在してカチオンを移動させる高分子電解質層とを有する二次電池であって、

前記高分子電解質が高分子電解質 [a] の表裏面に高分子電解質 [b] が配置された電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質であり、

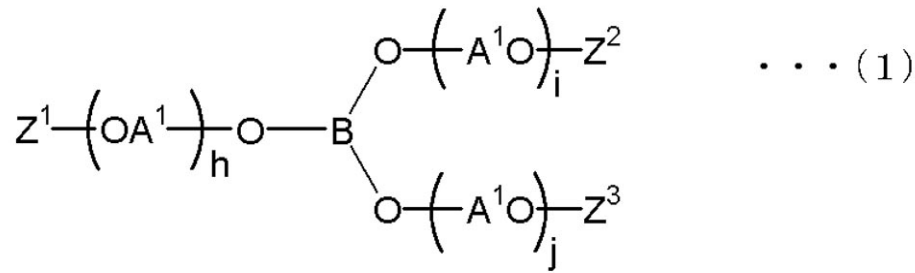
高分子電解質 [a] は、化1の式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体、化2の式(2)で示される高分子化合物および電解質塩および不織布を含む組成物であり、式(1)で示される化合物の重合体と式(2)で示される高分子化合物の質量比は、(式(1)で示される化合物の重合体の質量) / (式(2)で示される高分子化合物の質量) =  $5/95 \sim 60/40$  の範囲であり、

高分子電解質 [b] は式(2)で示される高分子化合物、電解質塩、シリカ微粒子および添加剤を混合してなる組成物であり、

前記添加剤はビニレンカーボネート、プロパンスルトンまたはエチレンサルファイトであり、その配合割合は、式(2)で示される高分子化合物と電解質塩の質量の合計100質量部に対してシリカ微粒子が2~15質量部、添加剤が0.1~10質量部であり、

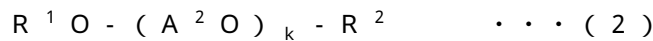
高分子電解質[a]と[b]の質量比は、(高分子電解質[a]の質量)/(高分子電解質[b]の質量) = 10/90 ~ 70/30の範囲であることを特徴とする二次電池。

【化1】



(Bがホウ素原子、Z<sup>1</sup>, Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup>がアクリロイル基またはメタクリロイル基であり、A<sup>1</sup>Oは炭素数2~3のオキシアルキレン基の1種または2種以上からなり、h, i, jがオキシアルキレン基の平均付加モル数で1~3である。)

【化2】



(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>が炭素数1~10の炭化水素基であり、A<sup>2</sup>Oが炭素数2~3のオキシアルキレン基の1種または2種以上からなり、kがオキシアルキレン基の平均付加モル数で5~10である。)

【請求項2】

前記不織布が、ガラス繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維もしくはセルロース繊維からなる不織布であることを特徴とする請求項1に記載の二次電池。

【請求項3】

前記シリカ微粒子が、粒子表面のシラノール基の一部がアルキル基で修飾されていることを特徴とする請求項1または2に記載の二次電池。

【請求項4】

式(2)で示される高分子化合物のエーテル化率が95%以上である請求項1~3のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項5】

前記高分子電解質[b]がポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートもしくはセルロースからなる不織布または微多孔質膜に保持されていることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の二次電池。

【請求項6】

前記正極および負極の合材層が空隙を有する多孔質体で、合材層全体の体積に対する空隙の体積割合(空隙率)が5~50体積%であり、空隙の一部もしくは全部に高分子電解質[b]が充填されていることを特徴とする請求項1~5のいずれか1項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン伝導性高分子電解質を用いた二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、オーディオ機器、携帯型コンピューター、携帯電話等、各種電子・電気機器の高性能・高機能化に対する市場の要請が高まっている。特に、機器の使い勝手、経済性あるいは環境負荷低減等の観点から、充電により繰り返し使用できる二次電池に対する期待は高い。斯かる状況下でリチウムイオン二次電池は、高エネルギー密度の実現が可能であり、更に高電圧であることからその改良、開発が盛んに行われている。

リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンの吸蔵、放出が可能な正極および負極と、カーボネート等の非水溶媒に電解質塩を溶解させた非水溶媒系電解液によって構成されて

10

20

30

40

50

いる。非水溶媒を用いる理由は、鉛蓄電池やニッケル水素電池のような従来型の二次電池と比較してリチウムイオン電池が数倍高い作動電圧を有するため、従来型電池の電解液である水が電気分解してしまうためである。

ところが、非水系溶媒は可燃性で高引火性を有することが多く、従って、非水溶媒系電解液を使用した電池は漏液や発火の危険性を有している。

そこで、非水溶媒を高分子でゲル化したゲル状電解質の開発が行われている。このような試みとしては、例えば、カーボネート系溶媒とポリエチレングリコールジアクリレートからなるゲル状電解質が提案されている（例えば特許文献1）。ゲル状電解質は、カーボネート系溶媒の流動性や揮発性を抑制する効果があるので、上記の問題に対するリスクを多少低減する効果が期待できるが、実用上十分なイオン伝導度を得るためには、多量の非水溶媒を用いる必要があり、本質的な問題の解決には至っていない。

10

#### 【0003】

さらに高い安全性を得るための方法として、高分子電解質を用いたリチウムイオン二次電池が提案されている。高分子電解質を用いることで、従来の液状電解質やゲル状電解質を用いた場合と比較して、電解質の揮発性を大幅に抑制することが可能になることから、電池の安全性を飛躍的に向上させることができる。

このような試みとしては、例えば、ポリエチレンオキッド系高分子に特定のアルカリ金属塩を含有させた高分子電解質が広く知られている。（例えば特許文献2）しかし、常温におけるイオン伝導性が極めて低く、実用上十分な充放電容量と出力を有する電池を得ることができないという問題があった。また、負極として高い安全性と信頼性を有するグラファイト系の材料を用いた場合には、充放電を繰り返すと急速に電池容量が減少してしまうという問題もあった。

20

#### 【0004】

また、含ホウ素重合性モノマーの重合体とポリエチレンオキッドからなる二次電池用高分子電解質とこれを用いた電池が開示されている（例えば特許文献3）。

上記の高分子電解質は、イオン伝導性に優れ、良好な出力を有する電池が得られるが、負極にグラファイト系の材料を用いた場合には、やはりサイクル特性が不十分であった。

このような問題を解決するために、グラファイト、金属リチウムおよび有機溶媒で構成される混合物に、高エネルギーボールミリング処理を行うことにより、黒鉛表面にリチウムと炭素からなる化合物膜を形成させることにより、良好な充放電サイクル特性を得ることが出来ると報告されている。（例えば特許文献4）

30

また、予めグラファイトにリチウムをドーブさせて、安定な表面被膜を形成させることにより、良好な充放電サイクル特性を得ることが出来ると報告されている。（例えば特許文献5）

しかし、上記の特許文献に開示されている方法は、優れた効果が得られるものの、工程が非常に煩雑になるという問題があった。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0005】

【特許文献1】特開平11-214038号公報

40

【特許文献2】特開2006-134817号公報

【特許文献3】特開2008-117762号公報

【特許文献4】特開2006-294326号公報

【特許文献5】特開2008-192540号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、イオン伝導性高分子電解質を用いた電池において  $LiNi_{1-(x+y)}Co_xM_yO_2$ （式中、 $0 < x \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.5$ であり、M: Al、Mn、B、Ti、Nb、Wからなる群より選ばれる少なくとも

50

も1種類の元素である。)である活物質を含み、合材層の重量が $190\text{ g/m}^2$ 未満の正極と、グラファイト系炭素の表面に非晶質炭素を被覆させたグラファイト材料を活物質として含む負極を用いた場合に、良好な出力特性、良好なサイクル特性、優れた安全性および屈曲性を有し、安価で生産性の高い二次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】

【0007】

すなわち本発明は、以下に示されるものである。

(A)

組成が $\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$  (式中、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ であり、M: Al、Mn、B、Ti、Nb、Wからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。)である活物質を含み、合材層の重量が $190\text{ g/m}^2$ 未満の正極と、表面に非晶質炭素を被覆させたグラファイト材料を活物質として含む負極と、前記正極および前記負極の間に介在してカチオンを移動させる高分子電解質層とを有する二次電池であって、

前記高分子電解質が高分子電解質[a]の表裏面に高分子電解質[b]が配置された電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質であり、

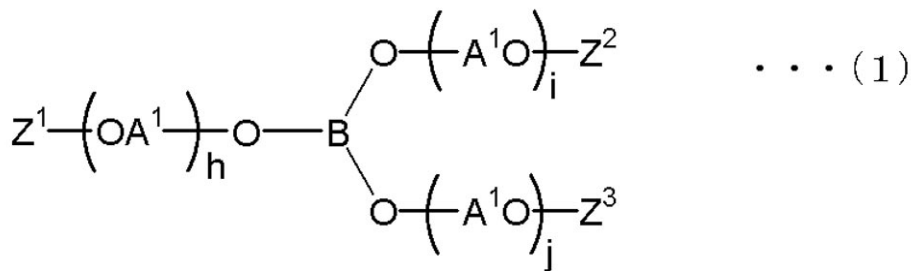
高分子電解質[a]は、化1の式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体、化2の式(2)で示される高分子化合物および電解質塩および不織布を含む組成物であり、式(1)で示される化合物の重合体と式(2)で示される高分子化合物の質量比は、(式(1)で示される化合物の重合体の質量)/(式(2)で示される高分子化合物の質量) =  $5/95 \sim 60/40$ の範囲であり、

高分子電解質[b]は式(2)で示される高分子化合物、電解質塩、シリカ微粒子および添加剤を混合してなる組成物であり、前記添加剤はビニレンカーボネート、プロパンスルトンまたはエチレンサルファイトであり、その配合割合は、式(2)で示される高分子化合物と電解質塩の質量の合計100質量部に対してシリカ微粒子が2~15質量部、添加剤が0.1~10質量部であり、

高分子電解質[a]と[b]の質量比は、(高分子電解質[a]の質量)/(高分子電解質[b]の質量) =  $10/90 \sim 70/30$ の範囲であることを特徴とする二次電池。

【0008】

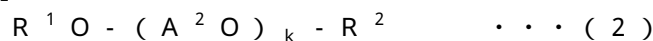
【化1】



(Bがホウ素原子、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ 、 $\text{Z}^3$ がアクリロイル基またはメタクリロイル基であり、 $\text{A}^1\text{O}$ は炭素数2~3のオキシアルキレン基の1種または2種以上からなり、 $h$ 、 $i$ 、 $j$ がオキシアルキレン基の平均付加モル数で1~3である。)

【0009】

[化2]



( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ が炭素数1~10の炭化水素基であり、 $\text{A}^2\text{O}$ が炭素数2~3のオキシアルキレン基の1種または2種以上からなり、 $k$ がオキシアルキレン基の平均付加モル数で5~10である。)

【0010】

(B)

10

20

30

40

50

前記の不織布が、ガラス繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維もしくはセルロース繊維からなる不織布であることを特徴とする前記の二次電池。

(C)

前記のシリカ微粒子が、粒子表面のシラノール基の一部がアルキル基で修飾されていることを特徴とする前記の二次電池。

(D)

式(2)で示される高分子化合物のエーテル化率が95%以上である前記の二次電池。

(E)

前記の高分子電解質[b]がポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートもしくはセルロースからなる微多孔質膜または、不織布に保持されていることを特徴とする前記の二次電池。

10

(F)

前記の高分子電解質[b]が正極および負極の合材層の空隙部に充填されていることを特徴とする前記の二次電池。

【発明の効果】

【0011】

本発明の二次電池は、良好な出力特性、良好なサイクル特性、優れた安全性および屈曲性を有する電池となる。

【発明を実施するための形態】

【0012】

20

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の二次電池は、組成が  $LiNi_{1-(x+y)}Co_xM_yO_2$  (式中、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$  であり、M: Al、Mn、B、Ti、Nb、W からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素である。) である活物質を含み、合材層の重量が  $190 g/m^2$  未満の正極と、グラファイト系炭素の表面に非晶質炭素を被覆させたグラファイト材料を活物質として含む負極と、前記正極および前記負極の間に介在して前記カチオンを移動させる高分子電解質層とを有する二次電池である。前記高分子電解質は、以下に説明するように、高分子電解質[a]の表裏面に高分子電解質[b]が配置された電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質からなる。本発明の二次電池の基本的構成は、従来公知の電池と同様であり、正極と負極とが高分子電解質層を介して積層されてケースに収納される。

30

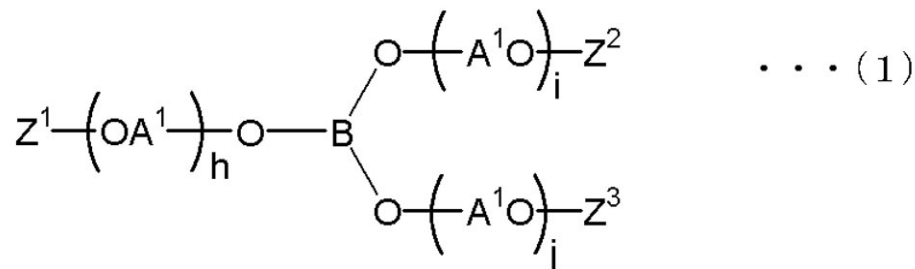
【0013】

[高分子電解質[a]]

高分子電解質[a]は、式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体および式(2)で示される高分子化合物および電解質塩、不織布を含むものである。

【0014】

【化3】

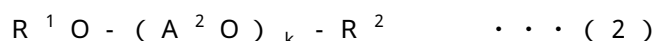


40

式(1)中の  $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  は、それぞれ独立にアクリロイル基またはメタクリロイル基である。 $Z^1$ 、 $Z^2$ 、 $Z^3$  はそれぞれ異なっても良い。

【0015】

[化4]



50

式(2)中の $R^1$ および $R^2$ は、それぞれ独立に炭素数1~10の炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基が挙げられる。得られるイオン伝導性高分子電解質のイオン伝導性の点から、炭素数が4より小さい炭化水素基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0016】

また、式(1)中の $A^1O$ および式(2)中の $A^2O$ は、それぞれ独立に炭素数2~3のオキシアルキレン基であり、オキシエチレン基とオキシプロピレン基が挙げられる。得られるイオン伝導性高分子電解質のイオン伝導性の点から、のオキシエチレン基が好ましい。オキシアルキレン基は1種単独でも、2種以上であっても良く、1分子中の種類が異なっても良い。また、式(1)中の $h$ 、 $i$ 、 $j$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、各々独立に1~3である。

式(1)中の $h$ 、 $i$ 、 $j$ がこの範囲内にあると、十分な化学的安定性を有し、電池に用いたときに良好な出力とサイクル特性を有するイオン伝導性高分子電解質が得られる。

【0017】

式(2)中の $k$ はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、5~10であり、好ましくは5~8である。

式(2)中の $k$ が5~10の範囲にあるとイオン伝導性高分子電解質の化学的安定性が十分で、ペースト状電解質の電極への充填性が良好になり、電池にしたときに十分な出力とサイクル特性が得られる。

【0018】

[式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の製造]

式(1)で示される末端に重合性官能基を有する重合性含ホウ素化合物の製造方法は公知の方法で製造できる。特に製造方法は限定されないが、得られる化合物の純度と水分含有量の観点から、特開2008-117762号公報に開示された方法で製造することが好ましい。また下記の方法でも製造することができる。すなわち重合性官能基を有する一価のアルコールに、ホウ酸、無水ホウ酸、ホウ酸アルキル等のホウ素化合物を加え、30~200で乾燥ガスを通気しながら減圧し、ホウ酸エステル化することにより得ることができる。より具体的には、例えば、反応温度50~100で乾燥空気を適量通気しつつ、攪拌しながら2~12時間、0.67~66.7kPa(5~500mmHg)の減圧下において脱水もしくは脱揮発分を留去する操作を行うことで、式(1)の化合物を得ることができる。

得られる重合性含ホウ素化合物に含まれる水分の低減等を考慮すると、ホウ酸トリアルキル、その中でもホウ酸トリメチルを用いて製造することが好ましい。

【0019】

前記の重合性官能基を有する一価のアルコールとは、例えば、アクリロイル基またはメタクリロイル基の重合性官能基と、水酸基を同一分子内に有する化合物のことである。

また、前記のホウ素化合物としては、例えば、ホウ酸トリメチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリイソプロピル、ホウ酸トリブチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸トリ-*t*-ブチル等のホウ酸トリアルキル化合物、無水ホウ酸、オルトホウ酸、メタホウ酸、ピロホウ酸等のホウ素化合物が挙げられる。これらのうち、ホウ酸トリアルキル化合物が、得られるホウ酸エステルに含まれる水分等の不純物を低減できることから好ましく、なかでもホウ酸トリメチルとホウ酸トリエチルが反応温度を低くすることができ、副反応の抑制が可能なことにより好ましい。

ホウ酸トリアルキルを用いる場合には、重合性官能基を有する一価のアルコール3.0モルに対して1.0~10.0モルのホウ酸トリアルキルを用いて、ホウ酸エステル化反応によって発生する揮発分と過剰のホウ酸トリアルキルを留去して製造することが好まし

10

20

30

40

50

い。

【0020】

さらに具体的な重合性含ホウ素化合物の製造例を次に示す。

ポリエチレングリコール（平均付加モル数2.2）モノメタクリレート525g（3.0モル）にホウ酸トリメチル207.6g（2.0モル）を加えた。攪拌しながら、乾燥空気雰囲気下60で1時間保持した。その後、75まで昇温してから、系内を徐々に減圧した。圧力が2.67kPa（20mmHg）以下の状態を6時間保持し、ホウ酸エステル交換反応の進行に伴って発生する揮発分および過剰のホウ酸トリメチルを除去した。その後、ろ過して式（1）に示す重合性含ホウ素化合物520gを得た。得られた重合性含ホウ素化合物の赤外吸収スペクトルを測定したところ、 $3300\text{ cm}^{-1}$ の水酸基に由来する吸収帯の消失が確かめられた。重合性含ホウ素化合物の分子構造を表1に示した。

10

【0021】

[式（2）で示される高分子化合物の製造]

式（2）で示される両末端に炭化水素基を有する高分子化合物は、公知の方法によって製造できる。特に製造方法は限定されないが、得られる化合物の純度と水分含有量の観点から、特開2008-117762号公報に開示された方法で製造することが好ましい。また下記の方法でも製造することができる。すなわち、まず反応容器に出発原料となる炭素数1～10の炭化水素基を有する一価のアルコールとアルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物を除くアルカリ触媒あるいはルイス酸触媒を加え、乾燥窒素ガス雰囲気下で加圧状態にした後、50～150で攪拌しながらアルキレンオキシドを連続的に添加し、付加重合することにより、原料であるポリアルキレンオキシドモノアルキルエーテルを得る。次いで、得られたポリアルキレンオキシドモノアルキルエーテルに水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物を加え、モノハロゲン化炭化水素とのエーテル化反応を行うことにより、式（2）で示される高分子化合物を得ることができる。この際、下記の数式（1）で示されるエーテル化率が、高温環境下での電解質の安定性と電解質を用いた電池の信頼性の観点から、好ましくは95%以上、さらに好ましくは97%以上、最も好ましくは98%以上である。

20

[数1]

(1 - 式（2）で示される高分子化合物の水酸基価 / ポリアルキレンオキシドモノアルキルエーテルの水酸基価) × 100 …… 数式（1）

30

なお、数式（1）の計算に使用する水酸基価とは、JIS-K-0070に準拠して測定した値である。

【0022】

前記のアルカリ触媒とは、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水酸化物を除く化合物のことで、具体的には、ナトリウム、カリウム、ナトリウムカリウムアマルガム、ナトリウムハイドライド、ナトリウムメトキシド、カリウムメトキシド、ナトリウムメトキシド、カリウムエトキシド等を挙げることができる。また、ナトリウムメトキシドのメタノール溶液や、ナトリウムエトキシドのエタノール溶液等も用いることができる。前記のルイス酸触媒としては、三フッ化ホウ素や四塩化錫等を用いることができる。

40

【0023】

前記の炭素数1～10の炭化水素基を有する一価のアルコールとは、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の脂肪族炭化水素基やフェニル基、トルイル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基等と、水酸基とを同一分子内に有する化合物である。

【0024】

さらに具体的に高分子化合物の製造例を次に示す。

50

耐圧反応容器にメタノール 242 g とナトリウムメチラート 2.25 g を加え、反応容器内を窒素置換した。120 まで昇温した後、エチレンオキシド 2008 g を連続的に加えた。エチレンオキシド添加終了後、120 で1時間反応させた。次いで、80 まで冷却した後、窒素ガスを吹き込みながら、1.34 ~ 6.68 kPa (10 ~ 50 mmHg) で30分間減圧処理を行い、残存したメタノールとエチレンオキシドを除去した。反応中間体のうち200 g を取り出して、1N塩酸で中和してから窒素雰囲気下で脱水、濾過を行い、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル a を得た。得られたポリエチレングリコールモノメチルエーテル a についてゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) の測定を行い、エチレンオキシドの平均付加モル数を算出したところ、6.5であった。残りの反応中間体に水酸化カリウム 855 g を加え、反応容器内を窒素置換した後、50 に冷却した。メチルクロライド 415 g を加えてから80 に昇温し、0.2 MPa で1時間反応させた後、120 に昇温し、さらに5時間反応させた。反応生成物を水洗した後、17.5%水溶液の塩酸で中和し、80 に加熱して常圧で5時間、さらに110 に昇温して1.34 ~ 6.68 kPa (10 ~ 50 mmHg) で1時間、減圧処理することにより脱水して、式(2)で示される高分子化合物 a を得た。得られた高分子化合物のエーテル化率を数式(1)により算出したところ99.2%であった。高分子化合物の分子構造を表1に示した。

10

## 【0025】

高分子電解質[a]の式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体と式(2)で示される高分子化合物の比率は、質量比で(式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体の質量)/(式(2)で示される高分子化合物の質量) = 5/95 ~ 60/40の範囲であり、好ましくは、13/87 ~ 35/65範囲である。この質量比が5/95より低くなると、得られる性高分子電解質[a]の機械的強度が低下し、取り扱いが難しくなる。また、この質量比が60/40より高くなると柔軟性が乏しくなり、イオン伝導度が不足する。

20

## 【0026】

本発明の電解質塩は、イオン伝導性高分子電解質に可溶で電池の駆動電圧において安定なものならば、特に制限はないが、以下に挙げるものが好ましい。すなわち LiPF<sub>6</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiBETI、LiBF<sub>4</sub>、LiBOB、LiTFSI、LiClO<sub>4</sub>、LiI、LiBr、LiAlCl<sub>2</sub>、LiHF<sub>2</sub>、LiSCN、LiSO<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>等があげられる。

30

電解質塩濃度は、イオン伝導性高分子電解質1kgに対して、0.001 ~ 5モルの範囲であることが好ましく、0.01 ~ 3モルの範囲であることがより好ましい。この値が5モルを超えるとイオン伝導性高分子電解質前駆体の加工性や成形性が低下し、さらにイオン伝導性が低下する。

## 【0027】

本発明の不織布に用いる素材に特に制限は無く、電池が駆動する電圧において電氣的に安定であればよい。このような素材としては、ガラス繊維、ポリオレフィン繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維、セルロース繊維等が挙げられる。これらの中で、得られる高分子電解質[a]のイオン伝導度と耐熱性と強度のバランスの観点から、ガラス繊維不織布が好ましい。

40

また作製方法にも特に制限はなく、従来公知の方法により作製したものをを用いればよいが、例えば、一般的な湿式抄造により不織布を形成した後、熱処理を施した不織布を用いることができる。

不織布を構成する繊維の平均直径は、0.2 ~ 30 μmの範囲にあることが好ましい。また、不織布の重量は2 ~ 50 g/m<sup>2</sup>であることが好ましく、2 ~ 40 g/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましく、2 ~ 20 g/m<sup>2</sup>であることが最も好ましい。

## 【0028】

また、不織布の体積に占める空間の割合を示す空隙率は50%以上であることが好ましく、60%以上であることがさらに好ましい。

50

繊維の平均直径と不織布の重量と空隙率が上記の範囲内にあると、得られる高分子電解質[a]のイオン伝導性と強度のバランスが十分に高くなる傾向がある。

不織布は、バインダを含んでいても構わない。繊維同士の交点を有機物あるいは無機物のバインダで固定することにより、得られる高分子電解質[a]の強度が増し、寸法安定性が高くなる傾向がある。

不織布の厚みは、100 μm以下が好ましく、60 μm以下がさらに好ましい。また、高分子電解質[a]に占める不織布の質量割合は1～50質量%が好ましく、より好ましくは3～30質量%である。このような厚みと質量割合にすることで、電池に用いたときの内部抵抗が小さくなり、良好なエネルギー密度が得られやすくなる。

#### 【0029】

式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体、式(2)で示される高分子化合物、電解質塩およびガラス繊維不織布を含む本発明のイオン伝導性高分子電解質[a]の製造方法に対して特に限定はなく、従来公知の方法を用いればよいが、例えば以下の方法により得ることができる。

式(1)で示される重合性含ホウ素化合物と式(2)で示される高分子化合物と電解質塩を各種の混練機や攪拌機を用いて均一に混合・分散した後、不織布に含浸させてから重合することで、高分子電解質[a]を得ることができる。

重合方法はイオン重合、ラジカル重合等、従来公知の方法を用いればよく、可視光、紫外線、電子線、熱等のエネルギーを使用し、適宜、重合開始剤などを用いて重合することにより、目的とする高分子電解質[a]を得ることができる。

本発明において、式(1)で示される含ホウ素化合物の重合体と式(2)で示される高分子化合物を含むイオン伝導性高分子電解質の作製に際して、重合開始剤は使用しても、使用しなくても良いが、作業性や重合速度の観点から熱ラジカル重合開始剤を使用したラジカル重合が好ましい。

#### 【0030】

ラジカル重合開始剤としては、通常用いられる有機過酸化物やアゾ化合物から選択すれば良く特に制限はないが、ラジカル重合開始剤の具体例としては、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、t-ヘキシルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ3,5,5-トリメチルヘキサノエート等のパーオキシエステル類、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ジ-t-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサノール等のパーオキシケタール類、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサノールカルボニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。

上記のラジカル重合開始剤は、所望の重合温度と重合体の組成により適宜選択して用いられれば良いが、電気化学デバイスに用いられる部材を損なわない目的から、分解温度および分解速度の指標である10時間半減期温度の範囲として30～90℃のものが好ましい。

ラジカル重合開始剤を用いた重合体の作製は、用いたラジカル重合開始剤の10時間半減期温度に対して±10℃程度の温度範囲で、重合体中の重合性不飽和二重結合が実質的に無くなるまで適宜重合時間を調整して行えば良い。

#### 【0031】

##### [高分子電解質[b]]

高分子電解質[b]は、式(2)で示される高分子化合物、電解質塩、シリカ微粒子および添加剤を混合してなる組成物である。シリカ微粒子は、式(2)で表される高分子化合物をペースト状に増粘し、かつ電池の駆動電圧において安定なものであれば特に制限はないが、少量の配合で効果的に増粘できる点から、四塩化ケイ素を高温の水素炎中で燃焼す

10

20

30

40

50

ることによって得られるフュームドシリカが好ましい。例えば日本アエロジル社が販売するアエロジル（商品名）等が好適に用いられる。

【0032】

シリカ微粒子の平均一次粒子径は5 nm ~ 40 nmが好ましく、5 nm ~ 30 nmであることがより好ましく、最も好ましくは5 nm ~ 20 nmである。フュームドシリカの粒子径が上記の範囲にあるとシリカ微粒子が均一で安定に分散した高分子電解質[b]が得られやすくなる傾向がある。

【0033】

シリカ微粒子表面は、疎水化剤により処理されていることが好ましい。疎水化剤による表面処理方法としては、従来公知の気相法あるいは液相法で行えばよい。疎水化剤の種類に特に限定ないが、例えばメチルクロロシラン、エチルクロロシラン、プロピルクロロシラン、ビニルクロロシラン、フェニルクロロシラン等のクロロシラン類、ジメチルポリシロキサン、シリコーンオイル等の重合珪素化合物、メチルメトキシシラン、メチルエトキシシラン、*t*-ブチルメトキシシラン、オクチルメトキシシラン等のアルコキシシラン類が挙げられる。これらの中でも特に、アルコキシシラン類は高分子電解質[b]の増粘効果が高く、分散性が良好なため好ましく、オクチル基を有するアルコキシシランが特に好ましい。

【0034】

高分子電解質[b]は添加剤として、ビニレンカーボネート、プロパンスルトンまたはエチレンサルファイトを含む。添加剤を配合することにより十分な出力特性とサイクル特性を有する電池が得られる。上記の添加剤は1種または2種以上を混合して用いることができるが、少量の配合で良好なサイクル特性が得られる点から、エチレンサルファイトを用いることが特に好ましい。

【0035】

本発明の高分子電解質[b]は公知の方法を用いて得ることができる。例えば、式(2)で示される高分子化合物に前記電解質塩とシリカ微粒子を添加し、ロールミル、ビーズミル、ボールミル、ジェットミル、メカニカルホモジナイザー、超音波ホモジナイザー等を用いて剪断を加えながら攪拌することにより得られる。高分子電解質[b]中の式(2)で示される高分子化合物、電解質塩、シリカ微粒子および添加剤の質量比は、式(2)で示される高分子化合物と電解質塩の質量の合計100重量部に対してシリカ粒子[b]が2 ~ 15重量部、添加剤が0.1 ~ 10重量部である。シリカ微粒子が2重量部より少ないと十分な増粘効果が得られず、電極内での高分子電解質[b]の保持性が低下するため、電池のサイクル特性が悪化する。

【0036】

本発明のイオン伝導性高分子電解質には、本発明の趣旨を損なわない範囲で非水溶媒を加えても良い。高分子電解質[a]高分子電解質[b]の重量比は、10/90 ~ 70/30の範囲である。このような範囲にすることで良好な負荷特性、高い容量維持率および良好な屈曲充放電特性を兼ね備えた電池が得られる。

【0037】

[正極および負極]

本発明の二次電池は、組成が $LiNi_{1-(x+y)}Co_xM_yO_2$ （式中、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ であり、M: Al、Mn、B、Ti、Nb、Wからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。）である活物質を含み、合材層の重量が $190 g/m^2$ 未満の正極と、グラファイト系炭素の表面に非晶質炭素を被覆させたグラファイト材料を活物質として含む負極と、前記正極および前記負極の間に介在して前記カチオンを移動させる高分子電解質層とを有する二次電池である。その基本的構成は、従来公知の電池と同様であり、正極と負極とが高分子電解質層を介して積層されてケースに収納される。

【0038】

正極活物質としては、 $LiNi_{1-(x+y)}Co_xM_yO_2$ （式中、 $0 < x < 0.5$ 、

10

20

30

40

50

5、 $0 < y \leq 0.5$ であり、M：Al、Mn、B、Ti、Nb、Wからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素である。)が使用される。このような化合物を用いることで、容量、出力特性およびサイクル特性のバランスがとれた電池が得られる。正極活物質の粒径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択されるが、レート特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、通常 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 15 \mu\text{m}$ である。

#### 【0039】

負極活物質としては、グラファイトの表面に非晶質コークスを被覆させたものが使用される。当該活物質は、金属、金属塩、酸化物などとの混合体や被覆体の形態で利用することも出来る。

負極活物質に用いるグラファイトの種類に特に限定はなく、天然グラファイトや人造グラファイト等、従来公知のグラファイトを用いることができる。グラファイトの表面を被覆する非晶質コークスの質量比率は、負極活物質全体の $1 \sim 10$ 質量%であることが好ましく、 $3 \sim 5$ 質量%であることがさらに好ましい。

負極活物質の粒径は、電池の他の構成要件との兼ね合いで適宜選択されるが、初期効率、レート特性、サイクル特性などの電池特性の向上の観点から、通常 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $15 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

また、負極活物質をアルゴンイオンレーザーラマン測定し、得られたスペクトルの $1570 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピーク強度I-1に対する $1350 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ の範囲に存在するピーク強度I-2の比 $(I-2/I-1)$ であるRの値が、 $0.1 \sim 0.5$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 0.5$ であることがさらに好ましい。負極活物質をこのような構成にすることで優れたサイクル特性を有する二次電池が得られやすくなる。

#### 【0040】

本発明における正極と負極の作製方法には特に制限は無く、従来公知のリチウム二次電池用電極の作製方法を用いて行えば良いが、例えば以下の方法で作製することもできる。活物質とアセチレンブラック等の導電材料を含む混合物を、バインダーの溶媒溶液(分散液)とボールミル、サンドミル、二軸混練機等により混合することでスラリーを得る。次いで、このスラリーを集電体上に塗布した後、加熱によりスラリーに含まれる溶剤を除去し、活物質とアセチレンブラック等の導電材料がバインダーにより相互に結着された多孔質体である合材層を形成する。さらに集電体と合材層をロールプレス等により加圧して密着させることにより目的とする電極を得ることができる。

スラリーに用いる溶媒は活物質に対して不活性であり且つバインダーを溶解し得る限り特に制限されず、無機または有機の何れの溶剤であってもよい。好適な溶媒の一例としては、N-メチル-2-ピロリドンが挙げられる。

#### 【0041】

正極 $1 \text{ m}^2$ あたりの合材層の重量を目付け量といい、上記のスラリー塗布工程において制御することができる。本発明において、目付け量は $190 \text{ g/m}^2$ 未満であるが、 $50 \text{ g/m}^2 \sim 150 \text{ g/m}^2$ の範囲がより好適である。このような構成にすることで、電池の内部抵抗が小さくなり、負荷特性や容量維持率(サイクル特性)が良好な電池特性が得られる。

#### 【0042】

前記合材層は、空隙を有する多孔質体であり、合材層全体の体積に対する空隙の体積割合(空隙率)は、好ましくは $5 \sim 50$ 体積%、より好ましくは $10 \sim 35$ 体積%である。本発明の二次電池は、正極および負極の間に介在して、高分子電解質[a]の表裏面に高分子電解質[b]が配置されたイオン伝導性高分子電解質層を有することを特徴とするものである。正極、負極の合材層の空隙に高分子電解質[b]が充填されることにより、イオン伝導層が形成され良好な電池特性を発現する。この時、空隙率が大きすぎると電子伝導度が低下して電池の特性が悪化するとともに、活物質量が低下して電池の容量が低下する傾向にある。一方、小さすぎるとイオン伝導度が低下して電池の出力特性やサイクル特性が低下する傾向にある。合材層の空隙に高分子電解質[b]を充填する方法に特に限定はない

10

20

30

40

50

が、例えば以下の方法で充填することができる。高分子電解質[a]の両表面に各種コーター、アプリケーション等を用いて予め高分子電解質[b]を塗布し、イオン電導性高分子電解質を得る。得られたイオン電導性高分子電解質を正極と負極との間に挟み込んだ後、真空処理等を施すことにより空隙に高分子電解質[b]を充填することができる。また、予め正極および負極の合材層上に高分子電解質[b]を塗布した後、真空処理等を施すことにより充填することもできる。また、予めポリオレフィンもしくはセルロースからなる微多孔質膜または不織布に高分子電解質[b]を含浸、保持させてから高分子電解質[a]の両表面に配置してイオン伝導性高分子電解質とし、得られたイオン伝導性高分子電解質を正極と負極の間に挟みこんでから真空処理しても良い。

#### 【0043】

正極と負極に用いるバインダーとしては、シリケートやガラスの様な無機化合物や各種の樹脂が挙げられる。

上記のバインダー用樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ-1,1-ジメチルエチレン等のアルカン系ポリマー、ポリブタジエン、ポリイソプレン等の不飽和ポリマー、ポリスチレン、ポリメチルスチレン、ポリビニルピリジン、ポリ-N-ビニルピロリドン等の環を有するポリマー、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ブチル、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド等のアクリル系ポリマー、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリアクリルニトリル、ポリビニリデンシアニド等のシアノ基含有ポリマー、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール系ポリマー、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のハロゲン含有ポリマー、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が挙げられる。また、上記のポリマーの混合物、変成体、誘導体、ランダム共重合体、交互共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体などであっても使用できる。これらの樹脂の重量平均分子量は、通常10000~3000000、好ましくは100000~1000000とされる。分子量が低過ぎる場合は塗膜の強度が低下し、高過ぎる場合は、粘度が高くなり合材層の形成が困難になる。

#### 【0044】

活物質100重量部に対するバインダーの配合量は、通常、0.1~30重量部、好ましくは1~20重量部である。バインダーの配合量が少なすぎる場合は、電極の強度が低下すると共に、合材層の空隙率が低くなり、後述するポリマー電解質[b]を充填することが難しくなる傾向がある。

#### 【0045】

合材層は、活物質とバインダー以外に、必要に応じて、導電材料、補強材などの各種の機能を発現させる部材を含有させてもよい。導電材料としては、活物質に適量混合して導電性を付与できるものであれば特に制限されないが、通常、アセチレンブラック、カーボンブラック、黒鉛などの炭素粉末、各種金属のファイバーや箔などが挙げられる。また、電池の安定性や寿命を高めるため、トリフルオロプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネート、1,6-ジオキサスピロ[4,4]ノナン-2,7-ジオン、12-クラウン-4-エーテル等が使用できる。更に、補強材として、各種の無機および有機の球状、板状、棒状、繊維状などのフィラーが使用できる。

#### 【0046】

集電体としては、通常、アルミ箔や銅箔などの金属箔が使用され、その厚さは適宜選択されるが、通常1~50 $\mu$ m、好ましくは5~30 $\mu$ mである。集電体の厚さが薄すぎる場合は、機械的強度が弱く、生産上問題になる傾向がある。厚過ぎる場合には、電池全体としてのエネルギー密度が低下する傾向がある。集電体は、活物質含有層の接着強度を高めるため、予め粗面化処理して使用するのが好ましい。粗面化方法としては、機械的研磨法、電解研磨法、化学研磨法などが挙げられる。機械的研磨法においては、研磨剤粒子を固着した研磨布紙、砥石、エメリバフ、銅線などを備えたワイヤーブラシ等が使用される。

。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 7 】

## 【二次電池の作製】

本発明の二次電池の作製方法には特に制限は無く、従来公知の二次電池の作製方法を用いて行えば良いが、例えば以下の方法で作製することもできる。高分子電解質[a]の表裏面に高分子電解質[b]を塗布してなるイオン電導性高分子電解質を正極と負極との間に挟み込むことで作製することができる。また、予め正極および負極の合材層上に高分子電解質[b]を塗布した後、前記、正極および負極の間に高分子電解質[a]を挟み込むことでも二次電池を作製することができる。いずれの方法で電池を作成する場合でも、電極の空孔部に高分子電解質[b]を十分に充填することで電池の出力特性やサイクル特性が良好になる傾向がある。この際、高分子電解質[b]は高分子電解質[a]や電極の合材層に塗布するのではなく、予めポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートもしくはセルロースからなる不織布または微多孔質膜に含浸し、空隙を満たすように均一に保持させておいてから、高分子電解質[a]の表裏面に配置しても良い。この際、当該不織布は、既述の不織布と同様のものを用いれば良い。また、微多孔質膜には特に制限は無いが、例えば、溶融押し出し成形法により作製した樹脂膜を一軸延伸することで、微孔を形成した微多孔質膜を使用することができる。

10

## 【 0 0 4 8 】

本発明の二次電池は、好ましくは、正極と電解質層と負極が平板的に積層され、且つ形状可変性のケースに収納される。正極、電解質層、負極の組み合わせからなる電池素子が複数積層されてもよい。ここで形状可変性のケースとは、柔軟性、屈曲性、可撓性などを有するケースを意味し、その材質としては、プラスチック、高分子フィルム、金属フィルム、ゴム、薄い金属板などを挙げられる。ケースの具体例としては、ビニール袋の様な高分子フィルムからなる袋、高分子フィルムから成る真空包装用袋もしくは真空パック、金属箔と高分子フィルムのラミネート素材から成る真空包装用袋もしくは真空パック、プラスチックで形成された缶、または、プラスチック板で挟んで周囲を溶着、接着、はめ込み等で固定したケース等が挙げられる。

20

## 【 0 0 4 9 】

上記の中では、気密性および形状可変性の点で高分子フィルムから成る真空包装用袋もしくは真空パック、または、金属箔と高分子フィルムのラミネート素材から成る真空包装用袋もしくは真空パックが好ましい。これらのケースは、金属缶の様な重量や剛性がなく、柔軟性、屈曲性、可撓性であるため、電池の収納後に曲げたり出来る形状自由性があると共に軽量化が図れるという利点を有する。本発明のリチウム二次電池は、円筒型、箱型、ペーパー型、カード型など種々の形状を軽量で実現できる。勿論、電池の機器への装着などの利便を図るため、形状可変性のケースに電池を封入して好ましい形状に変形した後、剛性の外装ケースに収納することも可能である。

30

## 【 0 0 5 0 】

本発明の二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ポータブルオーディオプレイヤー、携帯液晶テレビ等の携帯AV機器、ノート型パソコン、携帯電話、通信機能付き電子手帳等の携帯情報端末、その他、携帯ゲーム機器、電動工具、電動式自転車、ハイブリット自動車、電気自動車、電力貯蔵システム等の幅広い分野において使用することができる。

40

## 【 0 0 5 1 】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明は、その趣旨を損なわない限り、以下に示す実施例に限定されるものではない。実施例および比較例とも使用される原料、部材は、予備乾燥を行った。なお、以下の諸例中、「部」とあるのは「質量部」を意味する。

## 【実施例1】

## 【 0 0 5 2 】

< 電極用スラリーの調製 >

以下に示す組成に従って2時間プラネタリーミキサーで混練・分散処理し、正極用スラ

50

リーと負極用スラリーを調整した。

【0053】

(正極用スラリーの組成)

LiNi <sub>0.80</sub> Co <sub>0.15</sub> Al <sub>0.05</sub> O <sub>2</sub> (活物質)	: 90.0部
アセチレンブラック (導電材)	: 5.0部
ポリフッ化ビニリデン (バインダー)	: 5.0部
N-メチルピロリドン (溶剤)	: 100.0部

【0054】

(負極用スラリーの組成)

非晶質炭素表面被覆グラファイト (活物質)	: 90.0部	10
ポリフッ化ビニリデン (バインダー)	: 10.0部	
N-メチルピロリドン	: 150.0部	

【0055】

<高分子電解質[a-1]の調製>

高分子電解質[a-1]の調整に使用した原料は以下の通りである。そして、以下に示す組成に従って配合、溶解し高分子電解質[a-1]の前駆体を得た。得られた高分子電解質[a-1]の前駆体をガラス繊維製不織布に滴下、含浸させ、80℃で2時間重合反応して厚みが60μmである高分子電解質[a-1]を得た。

【0056】

(高分子電解質[a-1]前駆体組成)

重合性含ホウ素化合物 (分子構造を表1に示す)	: 13.3部	20
高分子化合物 (分子構造を表1に示す)	: 76部	
リチウムビスオキサレートポレート (電解質塩)	: 10.7部	
アゾイソブチロニトリル (ラジカル重合開始剤)	: 0.5部	

【0057】

<高分子電解質[b]の調製>

高分子電解質[b]の調整に使用した原料は以下の通りである。そして、以下に示す組成に従って三本ロールミルにより30分間、配合、攪拌して高分子電解質[b]を調整した。

【0058】

(高分子電解質[b]組成)

高分子化合物 (分子構造を表1に示す)	: 89部	30
リチウムビスオキサレートポレート (電解質塩)	: 11部	
シリカ微粒子	: 6部	
プロパンスルトン (添加剤)	: 0.5部	

【0059】

ドクターブレードにより、上記正極用スラリーを厚さ20μmのアルミ箔上に塗布、乾燥し、正極合材層が形成されたシートを得た。得られたシートをロールプレスし、合材層厚約60μmの正極を得た。得られた正極の目付け量は、150g/m<sup>2</sup>で空隙率は30体積%であった。

上記と同様に、負極用スラリーを厚さ20μmの銅箔上に塗布、乾燥し、負極合材層が形成されたシートを得た。得られたシートをロールプレスし、合材層厚約85μmの負極を得た。得られた負極の目付け量は、110g/m<sup>2</sup>で空隙率は25体積%であった。

【0060】

次いで、ドクターブレードにより上記の正極および負極上に高分子電解質[b]を塗布、含浸させた。その際、電極の表面に高分子電解質[b]の層が形成されるように、電極の空隙が充填される分量より過剰な量を塗布した。その後、高分子電解質[a-1]を正極と負極の間に配し、正極、イオン伝導性高分子電解質層および負極からなる電池素子を得た。

高分子電解質[a]と[b]の質量比は、(高分子電解質[a]の質量)/(高分子電解質[b]の質量)は15/85であった。

【0061】

前記電池素子を4組積層し、超音波溶接により端子を取り付けた後、真空下でアルミラミネートパックに封入してリチウムイオン二次電池を作製した。電池の設計容量は、1640mAhであった。

【実施例2】

【0062】

実施例1において、高分子電解質[b]のプロパンスルトンの配合量を0.5部から2部に変更した以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【実施例3】

【0063】

実施例1において、高分子電解質[a]の組成を下記組成の[a-2]に変更し、高分子電解質[b]のプロパンスルトンの配合量を0.5部から8部に変更した以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

(高分子電解質[a-2]組成)

重合性含ホウ素化合物(分子構造を表1に示す)	: 25部
高分子化合物(分子構造を表1に示す)	: 75部
リチウムビス(ヘキサフルオロエチレン)スルフォニルイミド(電解質塩)	: 20部
アゾイソブチロニトリル(ラジカル重合開始剤)	: 0.5部

【実施例4】

【0064】

実施例1において、高分子電解質[b]のプロパンスルトンをエチレンサルファイトに変更して、配合量を0.5部から2部に変更した以外は、実施例1と同様にして電池を作製した。

【実施例5】

【0065】

実施例2において、正極の目付けを150g/m<sup>2</sup>から120g/m<sup>2</sup>に変更し、負極活物質の目付けを110g/m<sup>2</sup>から88g/m<sup>2</sup>に変更した以外は、実施例2と同様にして電池を作製した。なお、正極と負極の膜圧は各々約48μmと69μmで、電池の設計容量は1310mAhであった。

【実施例6】

【0066】

実施例2において、正極の目付けを150g/m<sup>2</sup>から170g/m<sup>2</sup>に変更し、負極活物質の目付けを110g/m<sup>2</sup>から125g/m<sup>2</sup>に変更した以外は、実施例2と同様にして電池を作製した。なお、正極と負極の膜圧は各々約67μmと98μmで、電池の設計容量は1860mAhであった。

【実施例7】

【0067】

実施例2において、高分子電解質[b]のシリカ微粒子の配合量を5部から10部に変更し、添加剤をプロパンスルトンからビニレンカーボネートに変更した以外は、実施例2と同様にして電池を作製した。

【実施例8】

【0068】

実施例2において、高分子電解質[a]の表裏面に、予め高分子電解質[b]を含浸させたポリオレフィン多孔質膜(セルガード社製、製品名セルガード#2400)を配置した以外は、実施例2と同様にして電池を作製した。

【0069】

10

20

30

40

【表 1】

明細書中の名称	分子構造
重合性含ホウ素化合物	
高分子化合物	$\text{CH}_3\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{6.5}-\text{CH}_3$

10

## 【0070】

## 比較例 1

実施例 2 において、正極の目付けを  $150 \text{ g/m}^2$  から  $200 \text{ g/m}^2$  に変更し、負極活物質の目付けを  $110 \text{ g/m}^2$  から  $147 \text{ g/m}^2$  に変更した以外は、実施例 2 と同様にして電池を作製した。なお、正極と負極の膜圧は各々約  $79 \mu\text{m}$  と  $115 \mu\text{m}$  で、電池の設計容量は  $2190 \text{ mAh}$  であった。

## 【0071】

## 比較例 2

実施例 1 において、高分子電解質 [b] のプロパンスルトンの配合量を 0.5 部から 1.5 部に変更した以外は、実施例 1 と同様にして電池を作製した。

20

## 【0072】

## 比較例 3

実施例 2 において、高分子電解質 [a] のガラス不織布の代わりにポリオレフィン多孔質膜（セルガード社製、商品名 セルガード # 2400）を用いた以外は、実施例 2 と同様にして電池を作製した。

## 【0073】

## 比較例 4

実施例 2 において、高分子電解質 [b] にシリカ微粒子を配合しなかった以外は、実施例 2 と同様にして電池を作製した。

30

## 【0074】

## 比較例 5

実施例 2 において、高分子電解質 [b] の代わりに下記のカーボネート系電解液を用いた以外は、実施例 2 と同様にして電池を作製した。

（電解液組成）

エチレンカーボネート	: 50 部
ジエチルカーボネート	: 50 部
リチウムビスオキサレートボレート	: 10 部
プロパンスルトン（添加剤）	: 2 部

40

## 【0075】

## 比較例 6 5

実施例 2 において、高分子電解質 [a] の代わりに PEO 電解質を用いた以外は実施例 2 と同様にして電池を作製した。PEO 電解質の作製方法を以下に説明する。

アルゴン置換したグローブボックス内で、エチレンオキシドの平均付加モル数 23,000 のポリエチレンオキシド（アルドリッチ社製）10g にアセトニトリル 250g を加え、均一になるまで攪拌した。次いで、リチウムビスオキサレートボレート 2.5g を加え、溶解するまで攪拌した。得られた高分子電解質前駆体を PET フィルム上に塗布し、 $40^\circ\text{C}$  で 1.5 時間加熱した後、 $100^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱し PEO 電解質を得た。

50

## 【 0 0 7 6 】

## 比較例 7

実施例 2 において、負極活物質として非晶質炭素表面被覆グラファイトの代わりに非晶質炭素被覆を施していないグラファイトを用いた以外は、実施例 2 と同様にして電池を作製した。

## 【 0 0 7 7 】

## [負荷特性、容量維持率、屈曲充放電特性および安全性の評価]

以上の電池に関して、負荷特性、容量維持率、屈曲充放電特性および安全性の評価を行った。ここで、負荷特性、容量維持率、屈曲充放電特性および安全性の評価方法について説明する。

10

## 【 0 0 7 8 】

## &lt;電流値の定義&gt;

電池設計容量を 1 C 電流値とした。

## &lt;負荷特性&gt;

室温で充電電流 0.5 C、充電電圧 4.20 V の定電流定電圧充電で電流値が C / 20 となるまで充電した後、放電電流 0.2 C、終止電圧 3.00 V の条件で放電を行なった時の放電容量 (mAh) を 0.2 C 放電容量とした。

また、室温で充電電流 0.5 C、充電電圧 4.20 V の定電流定電圧充電で電流値が C / 20 となるまで充電した後、放電電流 0.5 C、終止電圧 3.00 V の条件で放電を行なった時の放電容量 (mAh) を 0.5 C 放電容量とした。

20

得られた結果から、下記の数式 (2) により負荷特性 (%) を算出した。

## [数 2]

負荷特性 (%) = (0.5 C 放電容量) × 100 / (0.2 C 放電容量) …… 数式 (2)

## 【 0 0 7 9 】

## &lt;容量維持率&gt;

室温で充電電流 0.5 C、充電電圧 4.20 V の定電流定電圧充電で電流値が C / 20 となるまで充電した後、放電電流 0.2 C、終止電圧 3.00 V の条件で充放電を 500 サイクル繰り返し、1 サイクル目の放電容量 (mAh) と 500 サイクル目の放電容量 (mAh) から下記の数式 (3) により容量維持率を算出した。

30

## [数 3]

容量維持率 (%) = (500 サイクル目の放電容量) × 100 / (1 サイクル目の放電容量) …… 数式 (3)

## 【 0 0 8 0 】

## &lt;屈曲充放電特性&gt;

室温で充電電流 0.5 C、充電電圧 4.20 V の定電流定電圧充電で電流値が C / 20 となるまで充電した後、放電電流 0.2 C、終止電圧 3.00 V の条件で放電した。その後、電池の表面方向と裏面方向に曲率半径 R = 27 cm で交互に 100 回屈曲させてから、上記の条件で再度充放電を 20 サイクル繰り返し、1 サイクル目の放電容量 (mAh) と 20 サイクル目の放電容量から下記の数式 (4) により屈曲充放電特性 (%) を算出した。

40

## [数 4]

屈曲充放電特性 (%) = (20 サイクル目の放電容量) × 100 / (1 サイクル目の放電容量) …… 数式 (4)

## 【 0 0 8 1 】

## &lt;安全性&gt;

室温で充電電流 0.5 C、充電電圧 4.20 V の定電流定電圧充電で電流値が 0.2 C となるまで充電を行い、充電後の電池に対して鉄製の釘 (直径 2.7 mm) を 100 mm / sec の速度で刺した。

上記釘刺し試験後の電池について、発煙、発火等の異常の有無を目視で確認した。

50

【 0 0 8 2 】

上記の負荷特性、容量維持率、屈曲充放電特性および安全性の評価結果を表 2 にまとめる。

【 0 0 8 3 】

【表 2】

実施例/ 比較例	正極目付 (g/m <sup>2</sup> )	負極	高分子電解質	添加剤		電池特性			
				種類	配合量 (重量部)	負荷特性 (0.5C/0.2C)	容量維持率 (%)	屈曲充放電特性 (%)	安全性
実施例1	150	表面被覆	[a-1]/[b]	プロパンスルトン	0.5	90	50	95	発火・発煙無
実施例2	↑	↑	[a-1]/[b]	↑	2	95	58	97	↑
実施例3	↑	↑	[a-2]/[b]	↑	8	85	51	92	↑
実施例4	↑	↑	[a-1]/[b]	イソシガカルファイト	2	95	80	98	↑
実施例5	120	↑	[a-1]/[b]	プロパンスルトン	↑	96	65	95	↑
実施例6	170	↑	[a-1]/[b]	↑	↑	85	70	96	↑
実施例7	150	↑	[a-1]/[b]	ビニルカーボネート	↑	91	56	94	↑
実施例8	↑	↑	[a-1]/[b](含ホリオリフィレンブルー)	↑	↑	86	55	93	↑
比較例1	200	↑	[a-1]/[b]	↑	↑	52	31	72	↑
比較例2	150	↑	[a-1]/[b]	↑	15	63	42	81	↑
比較例3	↑	↑	[a-1](含ホリオリフィレンブルー)/[b]	プロパンスルトン	2	35	28	64	↑
比較例4	↑	↑	[a-1]/[b](除シカ微粒子)	↑	↑	92	42	33	↑
比較例5	↑	↑	[a-1]/カーボネート系電解液	↑	↑	98	73	36	発火
比較例6	↑	↑	PEO/[b]	↑	↑	0	0	0	発火・発煙無
比較例7	↑	表面未被覆	[a-1]/[b]	↑	↑	65	25	81	↑

表 2 より、実施例 1 ~ 8 の電池は本発明の構成要件を満たすため、良好な負荷特性、高い容量維持率、良好な屈曲充放電特性および優れた安全性を有していることが分かる。

一方、比較例 1 ~ 8 の電池は、本発明の構成要件を満たさないため、負荷特性、容量維持率、屈曲充放電特性または安全性の何れかあるいは複数の特性が不十分である。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M	10/0525 (2010.01)	H 0 1 M	10/00 1 0 3
H 0 1 M	10/056 (2010.01)	H 0 1 M	10/00 1 0 5
H 0 1 M	4/131 (2010.01)	H 0 1 M	4/02 1 0 2
H 0 1 M	4/133 (2010.01)	H 0 1 M	4/36 D
H 0 1 M	4/587 (2010.01)	H 0 1 M	4/02 1 0 4
		H 0 1 M	4/58 1 0 3

- (72)発明者 平井 進  
香川県高松市香西南町455番地の1 アオイ電子株式会社内
- (72)発明者 伊藤 哲哉  
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-3 日油株式会社内
- (72)発明者 中村 武志  
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-3 日油株式会社内
- (72)発明者 内山 正規  
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-3 日油株式会社内

審査官 吉田 安子

- (56)参考文献 国際公開第2008/044735(WO, A1)  
特開2008-117763(JP, A)  
特許第4821609(JP, B2)  
特開2006-339011(JP, A)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 5  
H 0 1 M 2 / 1 6  
H 0 1 M 4 / 1 3 1  
H 0 1 M 4 / 1 3 3  
H 0 1 M 4 / 3 6  
H 0 1 M 4 / 5 0 5  
H 0 1 M 4 / 5 2 5  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 5  
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6