

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4238386号
(P4238386)

(45) 発行日 平成21年3月18日 (2009. 3. 18)

(24) 登録日 平成21年1月9日 (2009. 1. 9)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/36 (2006. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 0

C O 8 L 69/00 (2006. 01)

C O 8 L 69/00

請求項の数 4 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-226788
 (22) 出願日 平成10年8月11日 (1998. 8. 11)
 (65) 公開番号 特開2000-58128 (P2000-58128A)
 (43) 公開日 平成12年2月25日 (2000. 2. 25)
 審査請求日 平成15年7月31日 (2003. 7. 31)

前置審査

(73) 特許権者 304021440
 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーショ
 ン
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地
 (74) 代理人 100084146
 弁理士 山崎 宏
 (74) 代理人 100081422
 弁理士 田中 光雄
 (74) 代理人 100118625
 弁理士 大島 康
 (74) 代理人 100065259
 弁理士 大森 忠孝

最終頁に続く

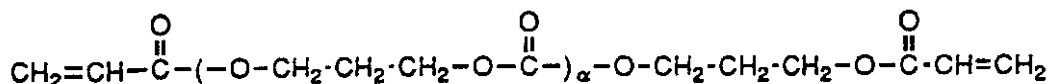
(54) 【発明の名称】 ゲル電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出あるいは析出・溶解可能な負極、およびゲル電解質、を有する電池において、該ゲル電解質が少なくとも溶媒、溶質および高分子で構成されており、該高分子が式 (I) の化合物の重合体であることを特徴とするゲル電解質電池。

【化 1】



10

……式 (I)

(ここで、 α は 1 以上の数である。)

【請求項 2】

前記式 (I) の化合物の分子量が、228 ~ 100000であることを特徴とする請求項 1 記載のゲル電解質電池。

【請求項 3】

前記式 (I) の化合物と他のモノマーとの共重合体であり、前記式 (I) の化合物の該高分子中における含有率が重量部で 50 % 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のゲ

20

ル電解質電池。

【請求項 4】

前記式 (I) の化合物と他の高分子とのポリマーアロイであり、前記式 (I) の化合物の該高分子中における含有率が重量部で 50 % 以上であることを特徴とする請求項 1 記載のゲル電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム電池、リチウムイオン電池においてゲル電解質を用いた電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年の携帯用電子機器の小型化に伴い、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池の需要が増大している。また、電気自動車用等の大型電池への応用も期待されており、これらの研究開発において、高エネルギー密度化や大容量化の技術および安全性向上の技術の確立は不可欠である。高分子固体電解質を用いた電池は、従来の電解液を用いた電池に比べて液漏れがないため、電池の信頼性、安全性が向上するとともに薄膜化やパッケージの簡略化、軽量化等が可能となる。しかしながら、高分子とリチウム塩の複合体である高分子固体電解質のイオン伝導機構は高分子の分子運動を利用するため、電解液を用いた電池と比較して充放電電流密度が限定されるなどの問題点を有する。このため、高いイオン伝導度を有する高分子固体電解質材料の開発が要求されている。

【0003】

この様な中で、高橋らはポリアルキレンオキシドとアルカリ金属塩との複合体に有機溶媒を含有することにより比較的高いイオン伝導度を達成している（特開昭 63-94563 号公報）。このような有機溶媒を含む高分子電解質はゲル電解質と呼ばれ、現在盛んにリチウム電池あるいはリチウムイオン電池への応用が検討されている。

【0004】

高分子材料としてはポリアルキレンオキシド以外にも、ポリアクリロニトリル（PAN）やポリフッ化ビニリデン（PVdF）あるいはそれらの類似品等が検討されている。しかしながら、PAN 系ゲル電解質は温度の上昇に伴い高分子が流動性を示すため、高温ではフィルム状態を維持できない。また、PVdF 系ゲル電解質においては、PVdF が電解液に対して難溶性を示すために、電解液の保持性に問題を生じる。

【0005】

我々はこれまで、保液性およびフィルム形成性の点より架橋性ポリアルキレンオキシドを用いたゲル電解質について、リチウム電池あるいはリチウムイオン電池への応用を検討してきた。このタイプのゲル電解質においてはポリアルキレンオキシドが電解液と相溶性を示すため高い液保持性を示し、架橋構造を有することにより幅広い温度範囲においてフィルム状態を維持することが可能である。そのため、信頼性および安全性に優れたリチウム電池あるいはリチウムイオン電池を提供できる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、ポリアルキレンオキシド系ゲル電解質を用いた電池では、他の高分子を用いたゲル電解質電池に比べ、充放電における低温特性あるいはハイレート特性が優れず、電池性能が問題であった。

【0007】

ポリアルキレンオキシド系ゲル電解質は、アルキレンオキシド/リチウム塩複合体である高分子固体電解質の有機溶媒による可塑化より発展した材料であり、ポリアルキレンオキシド自体がリチウム塩を溶解できる。さらに、ポリアルキレンオキシドと同様の構造を有するエーテル系溶媒は、リチウム電池あるいはリチウムイオン電池用電解液溶媒として一般的に用いられる環状炭酸エステルおよび鎖状炭酸エステルに比べ、ドナー数が高いた

10

20

30

40

50

め、優先的にリチウムイオンと配位する可能性がある。

【 0 0 0 8 】

このため、ポリアルキレンオキシド系ゲル電解質において、リチウムイオンはポリアルキレンオキシド、有機溶媒あるいはその両方と錯体を形成する可能性があるが、優先的にポリアルキレンオキシドと錯体を形成していると予想される。有機溶媒に比べ極端に運動性の低いポリアルキレンオキシドにリチウムイオンが配位することにより、ポリアルキレンオキシド系ゲル電解質ではリチウムイオンの移動性が低下していると考えられる。

【 0 0 0 9 】

これに対し、PAN系あるいはPVdF系ゲル電解質において、リチウム塩は高分子自体には難溶あるいは不溶性を示す。このため、リチウムイオンは高分子に拘束されず、リチウムイオンの移動性の低下が抑えられていると考えられる。しかし、PAN系ゲル電解質では高温安定性、PVdF系においては液保持性といった問題点がある。本発明は、保液性およびフィルム形成性に優れ、電池の充放電における低温特性およびハイレート特性に優れたゲル電解質を用い、信頼性、安全性および充放電特性に優れた電池を提供することを目的とする。

【 0 0 1 0 】

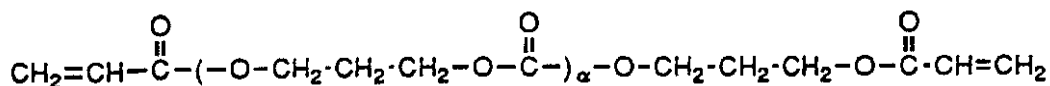
【課題を解決するための手段】

上記問題を解決するために、本発明は、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な正極、リチウムイオンを吸蔵・放出あるいは析出・溶解可能な負極、およびゲル電解質、を有する電池において、該ゲル電解質が少なくとも溶媒、溶質および高分子で構成されており、該高分子が式(Ⅰ)の化合物の重合体であることを特徴とするものである。

【 0 0 1 1 】

【 0 0 1 2 】

【化2】



……式(Ⅰ)

【 0 0 1 3 】

ここで、αは1以上の数である。

【 0 0 1 4 】

【 0 0 1 5 】

【 0 0 1 6 】

【 0 0 1 7 】

【 0 0 1 8 】

【 0 0 1 9 】

【 0 0 2 0 】

【 0 0 2 1 】

【 0 0 2 2 】

【 0 0 2 3 】

式(Ⅰ)の化合物は、リチウム電池あるいはリチウムイオン電池で用いられる有機溶媒と類似する構造であり、リチウムイオンの選択的配位性は有機溶媒と同程度であると予想される。リチウムイオンが高分子に選択的に配位しないため、式(Ⅰ)の化合物の重合体からなるゲル電解質は、ポリアルキレンオキシド系ゲル電解質に比べ、高いリチウムイオン移動性を有する。また、式(Ⅰ)の化合物の重合体は電池用有機溶媒と相溶性も良好であるため、保液性の優れたゲル電解質を形成可能である。本発明では、式(Ⅰ)の化合物の重合体からなるゲル電解質をポリカーボネート系ゲル電解質と呼ぶ。

【 0 0 2 4 】

ゲル電解質に用いる有機溶媒にはエチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の環状炭酸エステル、 γ -ブチロラクトン等の環状カルボン酸エステル、テトラヒドロフランや1,3-ジオキソラン等の環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン等の鎖状エーテル、ジメチルカーボネートやエチルメチルカーボネート等の鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチル等の鎖状カルボン酸エステルなどが挙げられるが、これに限定されるものではなく、また、2種類以上の混合溶媒を用いることも可能である。また、リチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0025】

式(I)の化合物の分子量は、228~100000が適当である。分子量が低すぎると重合体である高分子の架橋密度が高くなり、高分子膜の柔軟性が低くなる。また、分子量が高くなりすぎると重合後の高分子の架橋密度が低くなり、高分子膜の強度が低下する。

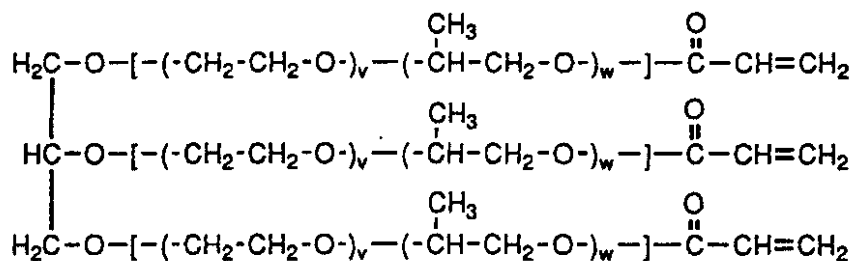
10

【0026】

式(I)の化合物と共重合体を形成する他のモノマーとしては以下の式(II)~(VII)の化合物等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0027】

【化3】

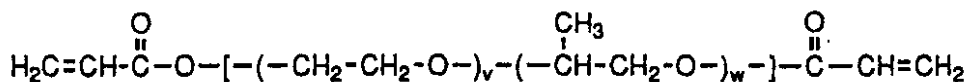


20

……式(II)

【0028】

【化4】

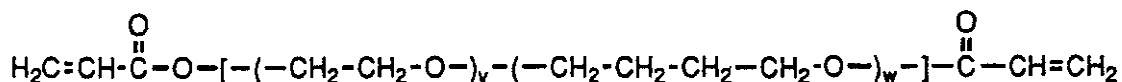


30

……式(III)

【0029】

【化5】

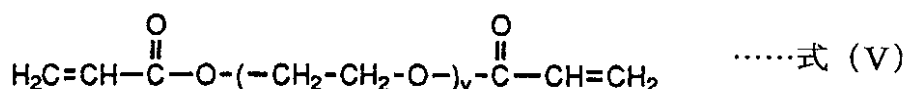


40

……式(IV)

【0030】

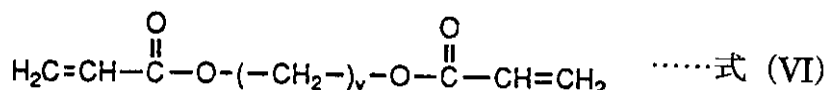
【化6】



50

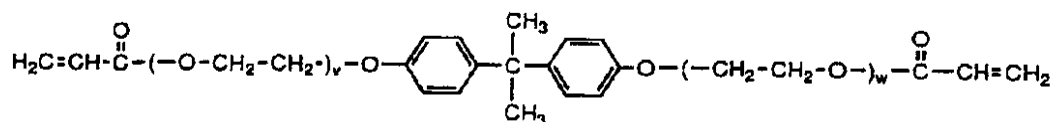
【 0 0 3 1 】

【 化 7 】



【 0 0 3 2 】

【 化 8 】



…………式 (VII)

【 0 0 3 3 】

ここで、 v および w は 1 以上の整数を示す。含有率については、式 (I) の化合物が共重合体に対し重量部で 50 % 以上含有することにより本発明の効果が得られる。

【 0 0 3 4 】

式 (I) の化合物の重合体とポリマーアロイを形成する他の高分子としてはポリフッ化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリビニルアルコール、シリコン樹脂、メタクリル樹脂等が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、含有率においては式 (I) の化合物がポリマーアロイに対し重量部で 50 % 以上含有することにより本発明の効果が得られる。

【 0 0 3 5 】

【 実施例 】

以下、本発明の実施例について説明する。図 1 にゲル電解質におけるリチウムイオン移動性評価用セルの断面図を示す。1 および 5 はステンレス網集電体であり、2 および 4 は 4 cm^2 のリチウム箔である。3 は評価するゲル電解質であり、6 は外装である。2 と 4 の間に電流値の異なる電流を流した場合の二極間電圧の変化を測定することにより、ゲル電解質中のリチウムイオンの移動性を評価する。測定は 20 雰囲気で行った。

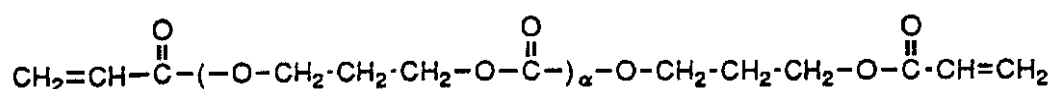
【 0 0 3 6 】

(実施例 1)

式 (I) の化合物で示される平均分子量約 4600 のマクロモノマー、エチレンカーボネート (EC) および γ-ブチロラクトン (BL) を重量比 21.2 : 34.8 : 44.0 の割合で混合した後、1 mol / リットルとなるように LiBF_4 を溶解した。

【 0 0 3 7 】

【 化 9 】



…………式 (I)

【 0 0 3 8 】

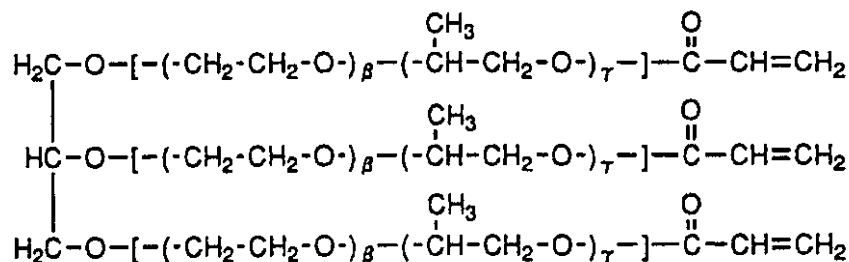
このマクロモノマー / EC / BL / LiBF_4 混合溶媒を不織布に含浸し、2 枚の PET フィルムで挟んだ後、電子線照射することによりマクロモノマーを重合してゲル電解質を調製した。ゲル電解質の厚みは $150\text{ }\mu\text{m}$ とした。今回、ゲル電解質の支持体として不織布を用いたが、必ずしも不織布や微多孔性膜等を用いる必要はない。また、PVdF 等の高分子をブレンドすることも可能である。

(比較例 1)

式(VIII)の化合物で示される平均分子量約8000のマクロモノマー、ECおよびBLを重量比21.2:34.8:44.0の割合で混合した後、1mol/lとなるようにLiBF₄を溶解した。

【0039】

【化10】



10

……式(VIII)

【0040】

このマクロモノマー/EC/BL/LiBF₄混合溶媒を不織布に含浸し、2枚のPETフィルムで挟んだ後、電子線照射することによりマクロモノマーを重合してゲル電解質を調製した。ゲル電解質の厚みは150μmとした。

20

【0041】

実施例1および比較例1で調製したゲル電解質を図1のセルを用いて評価した結果を図2に示す。横軸は電流密度、縦軸は二極間電圧である。比較例1で用いたポリアルキレンオキシド系ゲル電解質に比べ、実施例1で用いたポリカーボネート系ゲル電解質では高い電流密度においても二極間電圧は低い。このような二極間電圧変化の違いはリチウムイオンの移動性を反映しており、ポリアルキレンオキシド系ゲル電解質に比べ、ポリカーボネート系ゲル電解質の高いリチウムイオン移動性を示唆している。よって、ポリカーボネート系ゲル電解質を用いた電池ではより高い電流密度での充放電が可能であると予想される。

【0042】

30

(実施例2)

実施例1で調製したゲル電解質を用いて電池(電池容量約9.45mAh)を作製し、放電特性を評価した。ゲル電解質の厚みは30μmとした。この時用いた電池の断面図を図3に示す。ここで、7はAl集電体、8は正極活物質であり、11はCu集電体、10は負極活物質である。9は評価するゲル電解質であり、12は外装である。正極はLiCoO₂活物質、アセチレンブラック(AB)導電剤およびPVdF結着剤からなり、負極はカーボンおよび結着剤からなる。ここでは電極中に実施例1と異なるゲル電解質を用いたが、実施例1と同じゲル電解質を用いても良い。

【0043】

(比較例2)

40

図3で示される電池を用いて、比較例1で調製したゲル電解質を用いた電池(電池容量約9.45mAh)の放電特性を評価した。ゲル電解質の厚みは30μmとした。正極はLiCoO₂活物質、アセチレンブラック(AB)導電剤およびPVdF結着剤からなり、負極はカーボンおよび結着剤からなる。電極中には実施例2と同じゲル電解質を用いた。

【0044】

実施例2および比較例2で作製した電池を用いて行った放電試験結果を図4に示す。横軸に放電電流値、縦軸に放電容量を示す。5mAまでの放電電流値においては実施例2、比較例2ともに同程度の放電容量が得られたのに対し、10mA放電では放電容量に差が見られ、ポリカーボネート系ゲル電解質がポリアルキレンオキシド系ゲル電解質に比べハ

50

イレート放電に適していることがわかる。

【 0 0 4 5 】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、電解液用溶媒に対し相溶性を示し、さらにリチウムイオンの移動性を抑制しにくい高分子からなるゲル電解質を用いることにより、信頼性、安全性および充放電特性に優れた電池を提供できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施例および比較例で用いた、ゲル電解質におけるリチウムイオンの移動性を評価するためのセルの断面図である。

【図 2】 本発明の実施例および比較例の各種電流密度の電流を流したときの二極間電圧をプロットした図である。

10

【図 3】 本発明の実施例および比較例で用いた電池の断面図である。

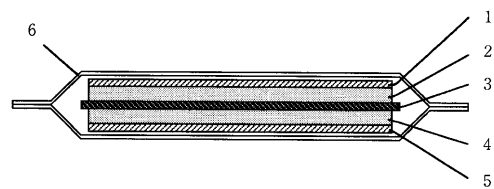
【図 4】 本発明の実施例および比較例の電池における放電容量を放電電流値に対してプロットした図である。

【符号の説明】

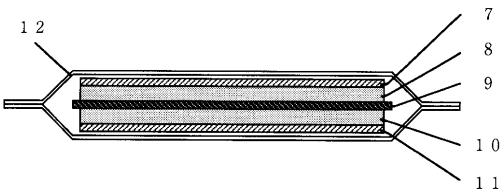
- 1 ステンレス集電体
- 2 リチウム箔
- 3 ゲル電解質
- 4 リチウム箔
- 5 ステンレス綱集電体
- 6 外装
- 7 Al 集電体
- 8 正極活物質
- 9 ゲル電解質
- 10 負極活物質
- 11 Cu 集電体
- 12 外装

20

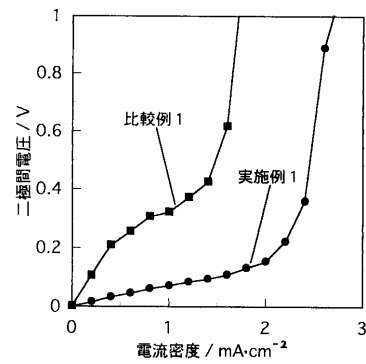
【図 1】



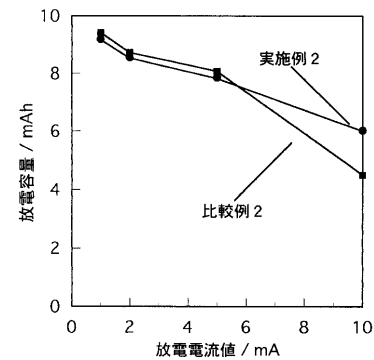
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 落合 誠二郎
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社 ユアサ コーポレーション内
(72)発明者 井土 秀一
大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社 ユアサ コーポレーション内

審査官 小川 進

- (56)参考文献 国際公開第98/025275(WO,A1)
特開平09-022727(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
H01M 10/36
C08L 69/00