

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5226303号
(P5226303)

(45) 発行日 平成25年7月3日(2013.7.3)

(24) 登録日 平成25年3月22日(2013.3.22)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 2/16 (2006.01)

HO 1 M 2/16 P

HO 1 M 10/0525 (2010.01)

HO 1 M 10/0525

HO 1 M 10/0565 (2010.01)

HO 1 M 10/0565

HO 1 M 4/485 (2010.01)

HO 1 M 4/485

HO 1 M 10/0566 (2010.01)

HO 1 M 10/0566

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2007-514044 (P2007-514044)
 (86) (22) 出願日 平成17年5月26日 (2005.5.26)
 (65) 公表番号 特表2008-501218 (P2008-501218A)
 (43) 公表日 平成20年1月17日 (2008.1.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2005/050375
 (87) 国際公開番号 W02005/119816
 (87) 国際公開日 平成17年12月15日 (2005.12.15)
 審査請求日 平成20年5月14日 (2008.5.14)
 (31) 優先権主張番号 0451059
 (32) 優先日 平成16年5月28日 (2004.5.28)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(73) 特許権者 50212444
 コミッサリア ア レネルジー アトミー
 ク エ オ ゼネルジ ザルタナティヴ
 フランス国 エフー75015 パリ、
 バティマン 「 ル ボナン デー 」、
 リュ ルブラン 25
 (74) 代理人 100082670
 弁理士 西脇 民雄
 (72) 発明者 ディアン ダミアン
 フランス国 フォントネイ ス ボワ 9
 4120 リュ ジャン ピエール マル
 ティーニ 1 レジダンス ラブレ

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池のポリマー隔離体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、500 mV/Li+/Liを超えるリチウム挿入電位を有する材料からなる負極と、隔離体と、を備える電池において、

前記隔離体は、フッ化ポリマーから成る膜であって、屈曲度が2未満であり、

前記膜は、100～120 μmの膜厚及び縦横のチャンネル状の細孔を有し、細孔率は50%～90%であり、

前記隔離体は液体電解質又はゲル状電解質を含むことを特徴とする電池。

【請求項 2】

前記膜の細孔の寸法は1～10 μmであることを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

10

【請求項 3】

前記膜のポリマーは、フッ化ポリビニリデンのホモポリマー又は共重合体であることを特徴とする請求項 1 又は 2 の何れか一項に記載の電池。

【請求項 4】

前記共重合体は、フッ化ポリビニリデンと六フッ化プロピレンとの共重合体であることを特徴とする請求項 3 に記載の電池。

【請求項 5】

前記膜の細孔は開放であることを特徴とする請求項 1 ～ 4 の何れか一項に記載の電池。

【請求項 6】

前記負極はLi₄Ti₅O₁₂のようなチタン酸リチウムであることを特徴とする請求項 1 ～ 5

20

の何れか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池、具体的にはグラファイト電極を有しないリチウムイオン型の電池に関し、特に前記電池の電極間に隔離体として用いられる膜に関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に、リチウムイオン電池は二つの電極とこれら二つの電極を隔離する電解質とを備える。この電解質は、前記電池が充電または放電される際に、リチウムイオンが一つの電極から他の電極へ環流することを可能にする。前記電極は、一定の電気化学レベルで活性になって構造式にリチウムを組み入れることのできる材料からなる。最も汎用なりチウムイオン技術において、グラファイトを陰極、リチウムコバルト酸化物を陽極として用いられる。

【0003】

前記電解質に関して、二つの方法が開発されている。そのうち、一部の研究は、リチウム塩を組み入れた密度の高い膜状のポリマーを備える乾性電解質を使用することを導いている（例えば、特許文献1を参照）。この場合に用いられたポリマーは、そのリチウム塩を解離して電極間にリチウムイオンを伝達するために、構造式においてリチウム塩と強相互作用をもつ化学官能基を有しなければならない。しかし安全性基準を満たすと共に、各々の成分が固体且つ安定状態であれば、得られた電池は、特に室温において高性能を有しない。実際には、この様な系統の電離導電性は、約60まで達しても非常に低い。室温においてこの様な乾性電解質を用いて電力応用を期待することは、現在では不可能である。電力電池は、数分で充電すること及び放電時に強電流ピークを提供することができなければならない。

【0004】

従来の電解質の構成は実際に微孔性隔離体に関与する。この微孔性隔離体は、微孔に留まった液体電解質にとって担体として働き、且つ、内部ショートに導く恐れがある両電極の接触を防止する（非特許文献1）。この液体電解質は、例えば環状及び非環状炭酸系有機溶剤と、その中に溶解されるリチウム塩、最も通常には六フッ化リン酸リチウム（ LiPF_6 ）との混合物により構成される。現在市販の隔離体は、ポリエチレン（PE）及び/又はポリプロピレン（PP）の多孔性膜である。その膜において、細孔率が30%～50%まで変動し、膜厚が約25 μm 及び細孔の大きさが100×40 nm^2 である。フッ化ポリビニリデン（PVdF）、必要ならば六フッ化プロピレン（HFP）と重合されるフッ化ポリビニリデンも使用されている。

【0005】

現在市販の電池は最短一時間で充電される。しかしながら、電力応用として知られている一部の応用には、迅速に充電及び放電されることが望ましい。

【0006】

グラファイトにおける Li^+ の挿入電位（100 mV/ Li^+/Li ）が低いため、強充電電流が通される時に、金属のリチウム樹枝状結晶が陰極の表面に形成されるので、両電極間の樹枝状結晶が接触すると内部ショートを引き起こすため、実際にグラファイトを負極として使用することは、電力上の利用を制限する。この問題を解決するために、前述した多孔性が少ない或いは密度の高い、且つ可塑化された膜が開発されている。

【0007】

同時に、グラファイトをチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ に置き換えることが提案されている。この材料における Li^+ の挿入電位（1.55 V/ Li^+/Li ）はグラファイトにおける挿入電位より明らかに高いため、強電流であっても樹枝状結晶の形成の恐れを解消することができる。しかしながら、これらの新しい電極に対しては、膜はまだ最適化されてない。特

10

20

30

40

50

に、電極と微孔性隔離体との間に“バインダー”相互作用及び親和性の欠乏は、電池全体の乏しいメカニカル結合性を引き起こすことになる。

【特許文献1】US-A-4 303 748

【非特許文献1】Venugopal G. et al.: “Characterization of microporous separators for lithium-ion batteries”, Journal of Power Sources 1999; 77: 34-41

【非特許文献2】Nakahara K. et al.: “Preparation of particulate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ having excellent characteristics as an electrode active material for power storage cells”, Journal of Power Sources 2003; 117: 131-136

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0008】

本発明の主な目的は、グラファイト陰極を使用しないリチウムイオン電池に用いられる新しいポリマー膜の開発である。

【課題を解決するための手段】

【0009】

より詳しくは、本発明は、電池において隔離体として用いられる多孔性のフッ化膜に関する。この膜は、現在使用されている膜より膜厚が厚く、具体的には100～120 μm である。

【0010】

更に、本発明は、電池において隔離体として用いられるフッ化膜に関する。この膜は、寸法が1～10 μm である多数の細孔を有する。言い換えると、現行方式に比べてかなり多量である。

20

【0011】

好ましくは、前記膜はフッ化ポリビニリデン、望ましくは六フッ化プロピレンと重合されるフッ化ポリビニリデンからなる。

【0012】

前記膜の細孔率は50%～90%の間に設定しても良い。前記膜の屈曲度は2より小さい。好ましくは、前記細孔は縦横のチャンネル状である。

【0013】

好ましくは、 Li^+ の挿入電位が(500 mV/ Li^+/Li)以上である電極、例えばチタン酸リチウム $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、可能ならば液体の電解質または例えば LiPF_6 を含むゲル状の電解質と組み合わせる電極を有する電池に、本発明に係る膜が用いられる。

30

【0014】

上記の“乾性”電解質に関する先行技術に述べられた事情に鑑み、本発明に係る膜は、液体またはゲル状の電解質の担体として作用する隔離体として用いられる。

【0015】

上記問題を解決するために、電極及び膜間のメカニカル結合性を増加することはより望ましい。前記結合性は、通常電極を形成するフッ化ポリマー、特に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ であるバインダーを有する前記膜の親和性により提供される。従って、フッ化ポリマーの、ホモポリマー或いは好ましくは共重合体が選ばれ、本発明に係る多孔性の膜を形成する。

40

【0016】

このような膜は、微孔性隔離体と乾性ポリマー膜との“ハイブリッド”特性を有する。電解質、好ましくは LiPF_6 に基づいた電解質は、その一部が微孔に留まり、また前記膜に部分的に溶解することができるため、一部が膜の塊にも留まる。従って、下記のような三つの位相が存在している：

- 乾性ポリマー位相、
- ポリマーと、有機溶剤と塩とを含むゲル状位相、
- 細孔に存在する液体位相。

【0017】

本発明に係る膜を隔離体として用いれば、液体の電解質を加えることによって液体

50

／ゲル／固体の三相系統を得ることができる。このような系統は、良好なイオン導電率、良好なメカニカル強度、膜と電極間の優れた結合性を有し、及び漏電の恐れがより少ない。

【 0 0 1 8 】

このようなハイブリッド系統の電気抵抗は、液体の電解質だけの電気抵抗の関数として下記の方程式によって表される：

【化 1】

$$R_{\text{syst}} = R_{\text{liq}} \times \frac{T}{\varepsilon}$$

10

【 0 0 1 9 】

式中、 R_{syst} は、ハイブリッド膜の電気抵抗、 R_{liq} はゲルを形成するのに用いられる液体の電解質だけの電気抵抗、 ε は膜の細孔率、 T は膜の屈曲度（屈曲度は、イオンによって実際に移動した経路を両電極間の距離と比較して特徴づける）を表す。

20

【 0 0 2 0 】

良好な電力応用、即ち迅速な充電及び放電を備える応用に対して、電解質系統の電気抵抗がなるべく低いということは認められている。従って、好ましくは、前記細孔率 ε は 1 に向かう傾向であり、100%と仮定する。電解質は液体だけであるため、両電極間の物理的な隔離を確保することができない。同様に、屈曲度 T は可能な最小値が 1 に近い。なお、ここで上記膜は多孔性であり、両電極間の物理的な隔離を確保する。

【 0 0 2 1 】

これらの条件を満たすために、本発明の最良の形態に係るポリマー膜は、良好なメカニカル強度を確保しながら、50%～90%、好ましくは60%を超える高い細孔率、横直線状のチャンネル状細孔及び 2 以下の屈曲度を有する。

30

【 0 0 2 2 】

更に、任意の電解質系統の電気抵抗は、下記の方程式によってその系統の固有導電率に関連される：

【化 2】

$$R_{\text{syst}} = \frac{1}{\sigma_{\text{syst}}} \times \frac{e}{S}$$

40

【 0 0 2 3 】

式中、 σ_{syst} は電解質系統の導電率、 e は両電極間の距離、 S は作業電極の表面積を

50

表す。

【 0 0 2 4 】

この電気抵抗を低減するために、一つの方法は、電池構造に関する条件を満たしながら、両電極の表面積を増大し、かつ、通常両電極がより近く設けられてeを低減し、即ち、膜の膜厚が減少される。実際に、本発明のために形成された第一枚目の膜は薄くて、従来技術に示されるように20～50 μmであった。

【 0 0 2 5 】

しかしながら、結局60-70～120 μmの厚い膜を用いて最も良い電力性能が得られることが判明した。

【 0 0 2 6 】

この予想外な効果は、電解質に起こる拡散メカニズムにより解釈されている。泳動及び拡散（対流は存在しない）の累積効果は、両電極間のリチウムイオンの流動の起因となる。泳動及び拡散は、それぞれ電気電位の勾配及び濃度の勾配に決定される。従ってリチウム N_{Li} のモル流束密度は、下記の方程式によって表される：

【 化 3 】

$$N_{Li} = N_{Li}^m + N_{Li}^d$$

10

20

【 0 0 2 7 】

電池の電力使用時における強電流に対して、 Li^+ イオンは、還元性電極の表面に迅速に届かなければならない。本発明の範囲における厚い膜を使用することによって、十分な大きなイオン貯蔵所を構成することができ、強電流ピークに備えて電極にリチウムを組む入れることを確実に行うことができる。従って、イオンの拡散は十分に高く、よって電池使用時にこの貯蔵所を再充電することが確実に可能である。

30

【 0 0 2 8 】

従って、提案された電池隔離体としての膜、特にチタン酸塩の陰極を有する膜に対する解決策は、高度微孔（50%～90%、好ましくは約60%～70%）及び厚い（約100 μm）フッ化膜の使用に基づいている。この膜は、膜を提供する従来の工程によって、フッ化ポリビニリデン（PVdF）系のフッ化ポリマーから得ることが可能である。このフッ化ポリマーは、PVdFが六フッ化プロピレンと重合される巨大な共重合体群（PVdF/HFP）を含む。

【 0 0 2 9 】

更に、本発明に係る膜の細孔の寸法が1 μmより大きいことが望ましい。寸法の増加は屈曲度の減少を促し、従って電解質における Li^+ イオンの泳動及び拡散を助ける。

【 発明の効果 】

40

【 0 0 3 0 】

本発明に係る膜は、特有の物理性質を有するので、リチウム電力電池、即ち迅速な充電及び放電の電池に使用することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 1 】

本発明に係る膜は、下記四つの段階に基づく相反転技術により形成される。

【 実施例 】

【 0 0 3 2 】

(i) 約1800cPの見かけ粘度を有する溶液を得るために、前記ポリマーPVdF/HFPは、その溶剤の一つ、例えばN-メチルピロリドン（NMP）に溶解される。

50

(ii) 上記溶液は、ドクターブレード、即ち、スロット高さが調整できるフィルム応用装置を用いて、硬く、平らな及び粘着性の強くない担体に塗布される。理想的には、そのスロットの高さが500 μm に制御される。

(iii) 塗布された担体は、室温で前記第一溶剤と混和でき、しかもポリマーがその中で溶解しない溶液の浴槽に5～10分間浸される。この溶液は、例えば任意の種類のアルコール、特にエタノールである。

(iv) 一旦ポリマーの凝固が成し遂げられたら、膜と担体プレートをオープンに入れて、50～60 の範囲に約24時間で乾燥させる。

【0033】

この様に得られた膜は、50%～90%の細孔率、100～120 μm の膜厚、2より小さい屈曲度、1～10 μm の細孔寸法を有し、本発明の最良の実施例を例証する。図1に示されるように、この膜はスキン層を有せず、細孔は開放されている。

<比較例>

【0034】

この様に形成された膜は、Celgard(登録商標)型ポリオレフィンに基づいた商用膜と比較された。固有電気容量160 mAh/gと電位1.55 V/Li⁺/Liとを有するチタン酸リチウムLi₄Ti₅O₁₂からなる負極と、電気容量120 mAh/gと電位4.1 V/Li⁺/Liとを有するリチウム遷移金属酸化物、例えばマンガン酸化物LiMn₂O₄からなる正極とを備える電池において(チタン酸化物はマンガン酸化物に比べて不足である)、それら二つの膜がテストされた。その負極の坪量は0.27 mAh/cm²であり、電池の容量は0.4 mAhである。それらの膜と一緒に用いられた液体電解質は、Merck(登録商標)会社より提供されたEC/DMC 1/1とLiPF₆ 1Mとの成分を含むLP30である。

【0035】

結果は、表1に示される。

【表1】

表1 商用膜と本発明に係る膜との性質及び電池性能

	Celgard® 2400	本発明に係る膜
ポリマー	PP	PVdF/HFP
膜厚 (μm)	25	100
細孔率 (%)	37	65
屈曲度	2.4	1.9
細孔寸法 (μm)	0.1	5
20C時の回復容量 (%: Cに対するもの)	65	85

【0036】

20Cの充電条件(電池を3分間で定電流で完全充電する)に対して、Celgard膜の電気容量の損失は本発明に係る膜より高い。従って、3分間において、商用膜を用いる電池が最大65%しか充電されないことに比べて、微孔性のフッ化膜を隔離体として用いる電池は初期電気容量の85%以上に充電されることができる。よって、得られる電力性能レベルは市販の微孔性膜より、より優れている。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 7 】

【図 1】は、本発明の実施例に係る膜の構造を示す平面図である。

【図 1】

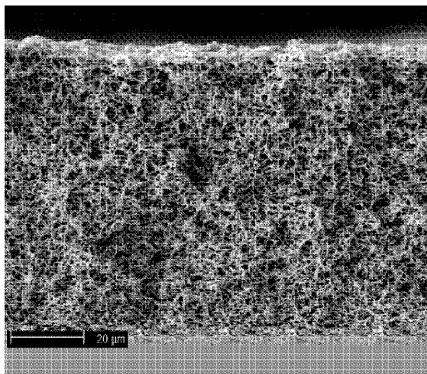


FIG. 1

フロントページの続き

- (72)発明者 マルティネ セバスチャン
フランス国 グルノーブル 38000 リュ ド スターリングラード 55 ビ
- (72)発明者 リニエ エレン
フランス国 サン ローランデュ ボン 38380 シュマン ドゥ ルヴォール 178
- (72)発明者 サンシェ ジャン - イーヴ
フランス国 サン ティスミエ 38330 モンテ ド シャルトリューズ 781 ル シャ
ブード

審査官 宮部 裕一

- (56)参考文献 米国特許第06517972 (US, B1)
特開2003 - 103626 (JP, A)
特開2002 - 151040 (JP, A)
特表平04 - 506224 (JP, A)
特開2001 - 102089 (JP, A)
特開2004 - 087229 (JP, A)
国際公開第97 / 048106 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 2 / 16