

(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2007-122902

(P2007-122902A)

(43) 公開日 平成19年5月17日(2007.5.17)

(51) Int. Cl. F I テーマコード (参考)
 HO 1 M 10/40 (2006.01) HO 1 M 10/40 B 5 HO 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2005-309626 (P2005-309626)	(71) 出願人	000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(22) 出願日	平成17年10月25日(2005.10.25)	(74) 代理人	100079120 弁理士 牧野 逸郎
		(72) 発明者	薩摩 道夫 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	喜井 敬介 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内
		(72) 発明者	岸井 豊 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】架橋したポリマーマトリックスを有して、耐熱性にすぐれると共に、高い電導度と電極に対するすぐれた密着性を有する高分子固体電解質膜を備えたリチウムイオン電池の製造方法を提供する。

【解決手段】オキセタン環含有ポリマーとリチウム電解質塩とを含む架橋性の高分子固体電解質膜にエポキシ化合物の溶液を塗布し、含浸させた後、上記固体高分子電解質膜を挟んで、上記電極シートを積層、圧着し、次いで、加熱して、上記エポキシ化合物と共に上記高分子固体電解質膜中のオキセタン環含有ポリマーを架橋させると共に、上記高分子固体電解質膜に前記電極シートを接合し、一体化する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オキセタン環含有ポリマーとリチウム電解質塩とを含む架橋性の高分子固体電解質膜にエポキシ化合物の溶液を塗布し、含浸させた後、上記固体高分子電解質膜にこれを挟んで、上記電極シートを積層、圧着し、次いで、加熱して、上記エポキシ化合物と共に上記高分子固体電解質膜中のオキセタン環含有ポリマーを架橋させると共に、上記高分子固体電解質膜に前記電極シートを接合し、一体化することを特徴とするリチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 2】

オキセタン環含有ポリマーがオキセタン環含有モノマー単位を 1 ~ 50 重量% の範囲で有すると共に、10000 以上の数平均分子量を有するものである請求項 1 に記載のリチウムイオン電池の製造方法。

10

【請求項 3】

オキセタン環含有ポリマーがポリマー鎖の少なくとも両末端にオキセタニル基を含有するポリマー鎖をブロックとして有するブロック共重合ポリマーである請求項 1 に記載のリチウムイオン電池の製造方法。

【請求項 4】

高分子固体電解質膜において、オキセタン環含有ポリマー 100 重量部に対して、リチウム電解質塩の割合が 0.1 ~ 10 重量部の範囲にある請求項 1 に記載のリチウムイオン電池の製造方法。

20

【請求項 5】

エポキシ化合物が脂環式エポキシ化合物である請求項 1 に記載のリチウムイオン電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、架橋したオキセタン環含有ポリマーをマトリックスとする高分子固体電解質膜をセパレータとして有するリチウムイオン電池の製造方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

固体電解質膜とは、固体状態でイオン伝導性の高い膜状の物質をいい、なかでも、高分子物質を固体として用いる高分子固体電解質膜は、有機高分子特有の性質である柔軟性と屈曲性に基づいて、加工上の自由度と電極との界面における密着性の高さから、近年、次世代リチウムイオン電池用電解質膜として注目されており、世界的に研究が推進されている。

【0003】

このような高分子固体電解質膜をセパレータとして用いる電池は、従来の電解質溶液を用いる電池に比べて、電池からの液漏れのおそれや、電解液中の溶媒に起因する漏液、破裂、発火の危険等のおそれがなく、他方、薄型にすることができる等の利点がある。しかし、従来、知られている高分子固体電解質膜は、電解質溶液に比べて、電導度が著しく低く、電導度が室温で 10^{-3} S/cm を上回るものは見出されていない。

40

【0004】

また、高分子固体電解質膜は、加熱によって溶解したり、その粘度が低下しやすいので、それに伴って、電池特性が低下したり、更には、高分子固体電解質膜をセパレータとして用いる場合に、電池内にて内部短絡を生じたりするおそれがある。そこで、これまでも、高分子固体電解質膜に架橋構造を有せしめることも種々試みられている（例えば、特許文献 1 参照）。しかし、従来、高分子固体電解質膜の架橋性とその使用性、即ち、電池への組み込みまでの保存性と使用性に加えて、高い電導度を有するというすべての要求特性を満たす高分子固体電解質膜は知られていない。

50

【特許文献1】特開2002-110245号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、高分子固体電解質膜をセパレータとして用いる電池の製造における上述したような問題を解決するためになされたものであって、架橋構造を有するポリマーマトリックスを有することから、耐熱性にすぐれるのみならず、高い電導度と電極に対するすぐれた密着性を有する高分子固体電解質膜を備えたりチウムイオン電池の製造方法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】

【0006】

本発明によれば、オキセタン環含有ポリマーとリチウム電解質塩とを含む架橋性の高分子固体電解質膜にエポキシ化合物の溶液を塗布し、含浸させた後、上記固体高分子電解質膜にこれを挟んで、上記電極シートを積層、圧着し、次いで、加熱して、上記エポキシ化合物と共に上記高分子固体電解質膜中のオキセタン環含有ポリマーを架橋させると共に、上記高分子固体電解質膜に前記電極シートを接合し、一体化することを特徴とするリチウムイオン電池の製造方法が提供される。

【0007】

本発明によれば、このようなリチウムイオン電池の製造方法において、上記オキセタン環含有ポリマーは、オキセタン環含有モノマー単位を1～50重量%の範囲で有すると共に、10000以上の数平均分子量を有するものであることが好ましく、更に、上記オキセタン環含有ポリマーは、ポリマー鎖の少なくとも両末端にオキセタンル基を含有するポリマー鎖をブロックとして有するブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0008】

また、高分子固体電解質膜において、オキセタン環含有ポリマー100重量部に対するリチウム電解質塩の割合は0.1～10重量部の範囲にあることが好ましく、上記エポキシ化合物は脂環式エポキシ化合物であることが好ましい。

【発明の効果】

【0009】

本発明の方法によれば、先ず、エポキシ化合物の溶液を架橋性を有する高分子固体電解質膜に塗布して、高分子固体電解質膜の内部に浸透させる。このとき、高分子固体電解質膜のマトリックスを形成するオキセタン環含有ポリマーは未だ、架橋していないから、これを挟んで、上記電極シートを積層、圧着することによって、電極シートを高分子固体電解質膜によく密着させつつ、いわば仮接着することができる。そこで、このようにして得られた高分子固体電解質膜/電極シート積層体を加熱することによって、高分子固体電解質膜のマトリックスを形成するオキセタン環含有ポリマーをエポキシ化合物と共に架橋させて、高分子固体電解質膜に架橋構造を有せしめると共に、このように、高分子固体電解質膜中のオキセタン環含有ポリマーがエポキシ化合物と共に架橋する際に電極シートに対してアンカー効果を有せしめて、電極シートに一体に接合させることができる。

【0010】

かくして、本発明の方法によれば、架橋構造を有する固体高分子電解質膜/電極シート接合体を有するリチウムイオン電池であって、上記高分子固体電解質膜が高いイオン伝導度と共に電極シートに対して高い密着性と接着性を有し、更に、その架橋構造によって耐熱性にもすぐれているリチウムイオン電池を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明において、架橋性を有する高分子固体電解質膜は、オキセタン環含有ポリマーとリチウム電解質塩とからなり、場合によっては、多孔質基材を支持体として有していてもよい。このように、多孔質基材を支持体として有する架橋性の高分子固体電解質膜は、例えば、オキセタン環含有ポリマーとリチウム電解質塩とを適宜の有機溶媒に溶解させて高

10

20

30

40

50

分子電解質溶液とし、これを多孔質基材に含浸させた後、加熱して、上記溶媒を揮散させることによって得ることができる。

【0012】

上記多孔質基材としては、例えば、多孔質フィルム、不織布、割布、メッシュ等が用いられるが、例えば、多孔質フィルムは多孔質基材の好ましい一例である。このように、多孔質フィルムを多孔質基材として用いるときは、この多孔質フィルムは、最終的に得られるリチウムイオン電池において、セパレータとして機能するものであるもので、厚み3～100 μm の範囲のものがよい。厚みが3 μm よりも薄いときは、強度が不十分であって、得られる電池において、内部短絡を起こすおそれがあり、他方、厚みが100 μm を越えるときは、電極間距離が大きすぎて、電池の内部抵抗が過大となる。また、多孔質フィルムは、平均孔径0.01～5 μm の細孔を有するものがよい。

10

【0013】

本発明によれば、多孔質基材として、多孔質フィルムを用いるとき、多孔質フィルムは、特に、限定されるものではないが、耐溶剤性や耐酸化還元性を考慮すれば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂からなる多孔質フィルムが好適である。ここに、ポリエチレンには、エチレンのホモポリマーのみならず、プロピレン、ブテン、ヘキセン等の α -オレフィンとエチレンとのコポリマーを含むものとする。しかし、本発明によれば、ポリテトラフルオロエチレンやポリイミド等の多孔質膜と上記ポリオレフィン樹脂多孔質フィルムとの積層フィルムも、耐熱性にすぐれるところから、多孔質基材として、好適に用いられる。

20

【0014】

他方、多孔質フィルムのような支持体をもたない架橋性の高分子固体電解質膜は、例えば、オキセタン環含有ポリマーとリチウム電解質塩とを適宜の有機溶媒に溶解させて高分子電解質溶液とし、これを適宜の剥離性シート上に塗布した後、加熱して、上記溶媒を揮散させることによって、上記剥離性シート上に自立性の膜として得ることができる。

【0015】

高分子固体電解質を形成するポリマーは、適度に分極しており、分子の有する酸素原子がリチウムイオンと適度に配位結合して、共存する電解質塩の解離を促進するポリマーが好ましいとされている。このようなポリマーを高分子固体電解質膜のための高分子マトリックスとして用いる場合、一般的に、分子中の酸素原子がリチウムイオンに必要以上に多数、配位して、リチウムイオンの動きを妨げることがないポリエーテルが好ましいとされている。例えば、ポリエチレンオキシドやポリプロピレンオキシドが好ましいポリエーテルの具体例である。

30

【0016】

本発明においては、高分子固体電解質膜に架橋性を有せしめるために、高分子固体電解質膜を形成するポリマーマトリックスのためのポリマーとして、オキセタンニル基によってカチオン重合性を有するオキセタン環含有ポリマーが用いられる。このようなオキセタン環含有ポリマーは、例えば、ポリエチレンオキサイド基含有(メタ)アクリレートモノマー、ポリプロピレンオキサイド基含有(メタ)アクリレートモノマー、ビニレンカーボネート等の酸素含有モノマーとオキセタン環含有モノマーをラジカル共重合することによって、直鎖状、分岐状等のポリマーとして得ることができる。このように、本発明において、オキセタン環含有ポリマーは、ポリマー分子中にオキセタン環を複数、有するポリマーであれば、ポリマーの構造は、特に限定されるものではない。

40

【0017】

上記ラジカル共重合は、通常、例えば、N,N'-アゾビスイソブチロニトリル、ジメチルN,N'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のようなラジカル重合開始剤と、必要に応じて、メルカプタン類等の分子量調整剤を用いて、常法によって行えばよく、例えば、適宜の溶媒中、50～100程度の温度にて溶液重合を行えばよい。上記溶媒としては、例えば、酢酸エチル等のエステル類、炭酸ジメチル等の炭酸エステル類、アセトン等のケトン類等が好ましく、ま

50

た、これら以外にも、テトラヒドロフランやジメチルホルムアミド等も好ましく用いられる。

【0018】

本発明において、このようにして得られるオキセタン環含有ポリマーは、数平均分子量が10000以上であることが好ましい。数平均分子量が10000よりも小さいときは、このようなオキセタン環含有ポリマーがマトリックスとする高分子固体電解質膜を架橋させるのが困難である。オキセタン環含有ポリマーの数平均分子量の上限は、特に制限されることはないが、通常、200万程度である。

【0019】

本発明によれば、オキセタン環含有ポリマーは、上述したように、酸素含有モノマーとオオキセタン環含有モノマーをラジカル共重合することによって得られるランダム共重合ポリマーでもよいが、ポリマー鎖の少なくとも両末端にオキセタニル基を含有するポリマー鎖をブロックとして有するブロック共重合ポリマーであることが好ましい。このようなブロック共重合ポリマーは、銅等の金属アニオンを用いるリビング重合によって得ることができる。

10

【0020】

オキセタン環含有ポリマーがこのようなブロック共重合ポリマーであるとき、オキセタン環含有ポリマーが高い架橋性を有すると共に、ポリマーの架橋点がポリマー鎖の両末端にあるので、架橋後にも分子運動が阻害され難いところから、最終的に特性にすぐれるリチウムイオン電池を与えるからである。

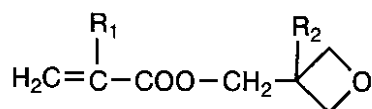
20

【0021】

オキセタン環含有ポリマーを得るために用いるオキセタン環含有モノマーとしては、例えば、一般式(I)

【0022】

【化1】



(I)

30

【0023】

(式中、 R_1 は水素原子又はメチル基を示し、 R_2 は水素原子又は炭素数1~6のアルキル基を示す。)

で表される3-オキセタニルメチル(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。

【0024】

このような3-オキセタニルメチル(メタ)アクリレートの具体例として、例えば、(3-オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート、(3-メチル-3-オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート、(3-エチル-3-オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート、(3-ブチル-3-オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート、(3-ヘキシル-3-オキセタニル)メチル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

40

【0025】

本発明によれば、オキセタン環含有ポリマーは、オキセタン環含有モノマー単位を1~50重量%、好ましくは、1~20重量%の範囲で有することが好ましく、従って、上記3-オキセタニルメチル(メタ)アクリレートは、モノマー全量中、0.5~50重量%、好ましくは、1~20重量%の範囲で用いられる。モノマー全量中の3-オキセタニルメチル(メタ)アクリレートの量が0.5重量%よりも少ないときは、エポキシ化合物の存在下においても、架橋させ、ゲル化させることが困難であり、他方、50重量%よりも多いときは、架橋させた後、得られる高分子固体電解質膜が硬すぎて、電池特性に有害な

50

影響を与える。

【0026】

このような3-オキセタニルメチル(メタ)アクリレートと共重合させるその他のモノマーとしては、例えば、前述したように、エーテル酸素やカーボネート酸素を有する(メタ)アクリレートが好ましく用いられる。具体例としては、例えば、ポリエチレンオキサイド基、ポリプロピレンオキサイド基等を有する(メタ)アクリレートやテトラヒドロフルフルル(メタ)アクリレートやビニレンカーボネート等を挙げることができる。

【0027】

前述したように、架橋性を有する高分子固体電解質膜は、オキセタン環含有ポリマーとリチウム電解質塩とからなり、場合によっては、多孔質基材を支持体として有するものであってもよい。上記リチウム電解質塩は、高分子固体電解質膜のマトリックスであるオキセタン環含有ポリマーへの溶解性にすぐれて、高イオン導電性と酸化還元に対して高い抵抗性を有する酸基とで構成されるものが好ましく、特に、限定されるものではないが、好ましい具体例として、例えば、酢酸リチウム、臭化リチウム、塩化リチウム、炭酸リチウム、フッ化リチウム、水素化リチウム、水酸化リチウム、ヨウ素酸リチウム、乳酸リチウム、メタホウ酸リチウム、メタケイ酸リチウム、モリブデン酸リチウム、ニオブ酸リチウム、硝酸リチウム、シュウ酸リチウム、リン酸リチウム、ステアリン酸リチウム、硫酸リチウム、四ホウ酸リチウム、四塩化銅酸リチウム、タンゲステン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、過塩素酸リチウム、リチウムビスフルオロエタンスルホニルイミド、リチウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミド等を挙げることができる。

【0028】

本発明において、高分子固体電解質膜のマトリックスを形成するオキセタン環含有ポリマーとリチウム電解質塩との割合は、オキセタン環含有ポリマー100重量部に対して、0.1~10重量部の範囲にあることが好ましい。オキセタン環含有ポリマー100重量部に対して、リチウム電解質塩の割合が0.1重量部よりも少ないときは、高分子固体電解質膜におけるリチウム電解質塩の濃度が低いので、実用的な固体電解質膜としては、イオン伝導度が低すぎる。他方、オキセタン環含有ポリマー100重量部に対して、リチウム電解質塩の割合が10重量部よりも多くしても、オキセタン環含有ポリマーに完全に溶解させることができる、固体電解質膜から析出するので、得られる高分子固体電解質膜のイオン伝導度が却って低下する。

【0029】

本発明によれば、高分子固体電解質膜は、より高いイオン伝導度を有するように、20重量%以下の割合にて種々の有機溶媒を含有していてもよい。そのような有機溶媒としては、リチウムイオン電池の電解液に用いられているカーボネート系溶媒が好ましく、具体的には、例えば、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルペンチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、エチルプロピルカーボネート等の環状カーボネートが好ましく用いられる。

【0030】

本発明によれば、上述したような架橋性を有する高分子固体電解質膜にエポキシ化合物の溶液を塗布し、含浸させた後、この固体高分子電解質膜を挟んで、これに電極シートを積層、圧着する。このとき、高分子固体電解質膜のマトリックスを形成するオキセタン環含有ポリマーは未だ、架橋していないから、これを挟んで、上記電極シートを積層、圧着することによって、電極シートを高分子固体電解質膜によく密着させつつ、いわば仮接着することができる。次いで、このようにして得られた高分子固体電解質膜/電極シート積層体を加熱して、上記エポキシ化合物と共に上記高分子固体電解質膜中のオキセタン環含有ポリマーを架橋させて、高分子固体電解質膜に架橋構造を有せしめると共に、このように、高分子固体電解質膜中のオキセタン環含有ポリマーがエポキシ化合物と共に架橋、硬

化する際に、前記電極シートを接合し、高分子固体電解質膜 / 電極シート接合体として一体化させることによって、リチウムイオン電池を得る。

【0031】

ここに、上記エポキシ化合物としては、特に、脂環式エポキシ化合物が好ましく用いられる。このような脂環式エポキシ化合物の具体例としては、例えば、1,2-エポキシシクロヘキサン、1,2:8,9-ジエポキシリモネン、3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート等を挙げることができる。

【0032】

このようなエポキシ化合物を溶液とするための有機溶媒としては、エポキシ化合物を溶解させると共に、オキセタン環含有ポリマーと相溶性のよいものであれば、特に、制約を受けることなく、適宜に選ばれるが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の環状エステル類、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状エステル類等を挙げることができる。また、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレートオリゴマーの溶液も、同様に、エポキシ化合物を溶液とするための溶媒として用いることができる。

10

【0033】

エポキシ化合物をこのような有機溶媒に溶解させてなる溶液を高分子固体電解質膜に塗布する際に、その塗布量は、高分子固体電解質100重量部に対するエポキシ化合物量として、通常、0.1~20重量部の範囲である。高分子固体電解質100重量部に対するエポキシ化合物量が0.1重量部よりも少ないときは、高分子固体電解質膜を十分に架橋させることができず、他方、20重量部よりも多いときは、得られる架橋高分子固体電解質膜が硬すぎるので好ましくない。

20

【0034】

このように、架橋性を有する高分子固体電解質膜にエポキシ化合物の溶液を塗布し、次いで、これを挟んで正極シートと負極シートを積層し、好ましくは、加熱下に圧着して、高分子固体電解質膜 / 電極シート積層体とし、これを電池容器内に収容し、密閉した後、加熱することによって、エポキシ化合物に促進されて、高分子固体電解質膜の有するオキセタン環含有ポリマーのオキセタニル基がリチウム電解質塩（リチウムイオン）の触媒作用によって、エポキシ化合物と共に開環重合し、架橋して、高分子固体電解質膜に架橋構造を有せしめると共に、このように、高分子固体電解質膜中のオキセタン環含有ポリマーがエポキシ化合物と共に架橋、硬化する際に、オキセタン環含有ポリマーが電極に対していわばアンカー効果を有するように電極シートを接合し、かくして、架橋構造を有する高分子固体電解質膜と電極シートが一体化する。エポキシ化合物は、オキセタン環の開環重合をいわば助触媒的に促進する。

30

【0035】

このように、本発明によれば、高分子固体電解質膜自体は、架橋構造を有して、耐熱性と強度にすぐれ、しかも、電極に対してアンカー効果を有しつつ、接合し、一体化する。但し、本発明において、エポキシ化合物の溶液を架橋性を有する高分子固体電解質膜に塗布する際に、必要に応じて、エポキシ化合物の溶液を電極シートの表面にも塗布してもよい。架橋性高分子固体電解質膜中のオキセタン環含有ポリマーをエポキシ化合物と共に開環重合させ、架橋させるには、一例として、50℃で7日間加熱すればよく、また、40℃で14日間加熱すればよい。

40

【0036】

上記正極シートは、例えば、コバルト酸リチウムのような活物質にカーボンブラック、アセチレンブラックな等導電助剤や、例えば、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バインダー樹脂を適宜添加し、混合して、正極合剤を調製し、これを加圧成形するか、又は正極合剤を溶剤に分散させて、正極合剤ペーストを調製し、このペーストをアルミニウム箔等からなる正極集電体上に塗布、乾燥して、正極合剤層を形成し、必

50

要に応じて、圧延処理することによって得ることができる。

【0037】

また、負極シートは、例えば、黒鉛、活性炭等のような炭素材料からなる負極活物質に、必要に応じて、上記と同様のバインダー樹脂を添加し、混合して、負極合剤を調製し、これを加圧成形するか、又はこの負極合剤を溶剤に分散させて負極合剤ペーストとし、このペーストを銅箔等の負極集電体上に塗布し、乾燥し、必要に応じて圧延処理することによって得ることができる。

【0038】

図1は、本発明に従って、架橋性の高分子固体電解質膜を用いて得られたリチウムイオン電池の一例を示す縦断面図である。このリチウムイオン電池においては、正極端子を兼ねる正極缶1は、例えば、ニッケルめっきを施したステンレス鋼板からなり、絶縁体2を介して、この正極缶と絶縁された負極端子を兼ねる負極缶3と組合わされて、電池の容器を構成している。負極缶も、例えば、ニッケルめっきを施したステンレス鋼板からなる。

10

【0039】

このようにして形成される電池の容器の内部には、正極シート4が正極集電体であるアルミニウムネット5を介して正極缶に接触して配設されている。同様に、負極シート6が負極集電体である銅ネット7を介して負極缶に接触して配設されている。これら正極シートと負極シートとの間に架橋構造を有する高分子固体電解質膜8が配設されて、電池を構成している。かくして、このような電池によれば、正極缶と負極缶を端子として電気エネルギーを取り出すことができる。

20

【0040】

本発明の方法において用いる架橋性の高分子固体電解質膜は、膜形態であるので、取り扱いやすく、また、架橋性を有するにもかかわらず、保存性にすぐれている。更に、この架橋性の高分子固体電解質膜は、リチウムイオン電池の製造に用いるとき、電池の生産性の向上に役立ち、しかも、得られるリチウムイオン電池は、特性にすぐれるのみならず、耐熱安全性にもすぐれている。

【実施例】

【0041】

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

30

【0042】

参考例1

(オキセタン環含有ポリマーAの製造)

(3-エチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレート9.0gをメカニカルスターラーと窒素導入口と冷却管とラバーセプタムを備えた四つ口フラスコに仕込み、これに2,2'-ビピリジン1.3gを加えた後、系内を窒素置換した。これに窒素気流下、臭化銅410mgを加え、反応系を90に加熱し、開始剤(2-H2MPN)600mgを加えて重合を開始させ、溶剤を加えずに、窒素気流下、90で12時間重合反応を行った。この重合反応を前段反応ということとする。

40

【0043】

重合率が80%以上であることを確認した後、反応系にポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート(平均分子量300、アルドリッチ製)182gをラバーセプタムから加え、更に、110で20時間加熱した。この重合反応を中段反応ということとする。ここに、重合率とは、ある時点において、反応系から生成したポリマーを含む溶液を採取し、このポリマーを含む溶液の重量をW(g)とし、これを加熱して、揮発成分を除去して得られたポリマーの重量をW₀(g)とするとき、(W₀/W)×100(%)をいうものとする。

【0044】

次に、再度、重合率が80%以上であることを確認した後、この反応系に(3-エチル

50

- 3 - オキセタンル)メチルメタクリレート 9.0 g をラバーセプタムから加え、更に、90 で 20 時間加熱した。この重合反応を後段反応ということとする。

【0045】

このようにして、分子の両末端にオキセタン基を有する A - B - A 型のオキセタン環含有メタクリレート - ポリエチレンオキサイド基含有アクリレート - オキセタン環含有メタアクリレートのトリブロックポリマーを得た。

【0046】

このブロックポリマーをテトラヒドロフランに溶解させ、濃度 20 重量%程度に希釈し、触媒を濾別し、最後に酢酸エチルを留去した後、減圧下に 60 に加熱することによって、数平均分子量 45000 のオキセタン環含有ポリマー A を得た。

10

【0047】

(開始剤 2 - H 2 M P N の調製)

上記に用いた開始剤 2 - プロモ - 2 - メチルプロピオン酸 2 - ヒドロキシエチル (2 - H 2 M P N) は、以下の方法によって合成した。即ち、ジシクロヘキシルカルボジイミド (4.1 g、20 ミリモル) と無水エチレングリコール (5.0 g、81 ミリモル) とピリジン (1 mL、12 ミリモル) とを反応容器に仕込み、この反応容器を氷浴で冷却して、発熱を抑えつつ、これにアセトン 14 mL と 2 - プロモ - 2 - メチルプロピオン酸 (1.6 mL、7 ミリモル) を加えた。一夜、反応後、析出物を濾過によって集め、これに酢酸エチル (20 mL) と飽和食塩水 (15 mL) を加え、よく振盪した。しばらく静置した後、上層の酢酸エチル層を希塩酸で 2 回、飽和食塩水 (15 mL) で 3 回洗浄し、次いで、無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。硫酸マグネシウムを除去した後、酢酸エチルを減圧溜去し、粗生成物を得た。得られた粗生成物をシリカゲルクロマトグラフィー法 (展開溶剤は酢酸エチル / ヘキサン (1 / 1)) で精製して、目的物を得た。収率 1.4 g (43%)。

20

【0048】

実施例 1

リチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) 5 重量部と参考例 1 で得たオキセタン環含有ポリマー A 20 重量部とアセトニトリル 75 重量部を混合し、60 にて攪拌して、高分子電解質溶液を得た。得られた高分子電解質溶液に多孔質フィルム (厚さ 16 μm) を浸漬し、シャーレに展開し、その後、80 にて 3 時間加熱乾燥し、60 にて 12 時間真空乾燥して、厚み約 40 μm の架橋性を有する高分子固体電解質膜を得た。この架橋性の高分子固体電解質膜の厚みは、1 / 10000 mm ダイヤルゲージを用いて測定した (以下、同じ)。

30

【0049】

(架橋構造を有する高分子固体電解質膜のイオン伝導率)

このようにして得られた架橋性の高分子固体電解質膜の表裏両面に 3, 4 - エポキシシクロヘキセニルメチル - 3', 4' - エポキシシクロヘキセンカルボキシレートの 10 重量%テトラヒドロフラン溶液をスピンコーターにて塗布し、温度 40 にて 12 時間真空乾燥した後、アルゴングローブボックス内に保存した。

【0050】

このように処理した高分子固体電解質膜をアルゴングローブボックス内にて直径 10 mm の白金板の間に挟み、温度 50 にて 14 日間加熱して、高分子固体電解質膜を架橋、硬化させた。この後、インピーダンス測定装置 (プリンストン・アプライド・リサーチ社製 263A ポテンショスタットと 5210 ロック・イン・アンプリファイヤー) を用いて、室温 (23) で複素インピーダンス法によって高周波数側の円弧と低周波数側の直線との交点の実数成分インピーダンスを求め、イオン伝導率 (S / cm) を式 $= d / (R \cdot A)$ に基づいて算出した。ここに、d は高分子固体電解質膜の厚み (cm)、R はインピーダンス (Ω)、A は高分子固体電解質膜の断面積 (cm^2) である。

40

【0051】

(架橋構造を有する高分子固体電解質膜のカチオン輸率)

50

また、前記架橋性の高分子固体電解質膜の表裏両面に3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレートの10重量%テトラヒドロフラン溶液をスピンコーターにて塗布した。このように処理した高分子固体電解質膜を直径15mm、厚み1mmのリチウム金属板(電極)の間に挟み、温度40にて12時間、真空下に加熱し、高分子固体電解質膜を架橋、硬化させた後、アルゴングローブボックス内に保存した。集電体としてアルミニウムネットをそれぞれ電極側に用いて、2016コイン型セルを作製した。

【0052】

このコイン型セルについて、10mVの交流電圧を印加し、複素インピーダンス法によって、高分子固体電解質膜の抵抗をバルク抵抗 R_b と界面抵抗 R_e に分離した後、 V (10mV)の直流電圧を印加し、セルを流れる電流の経時変化を測定して、初期電流値 I_0 と定常状態電流値 I_s を求め、以下の式からよりカチオン輸率 t_+ を求めた。測定は温度23にてアルゴングローブボックス中で行なった。

【0053】

$$t_+ = \{ I_s (V - I_0 R_e) \} / \{ I_0 (V - I_s R_e) \}$$

【0054】

(架橋構造を有する高分子固体電解質膜の耐熱性)

更に、前記架橋性の高分子固体電解質膜の表裏両面に3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレートの10重量%テトラヒドロフラン溶液をスピンコーターにて塗布した。次いで、これを挟んで正極シートと負極シートを積層し、加熱下に圧着して、高分子固体電解質膜/電極シート積層体とし、これを電池容器内に収容し、密閉した後、温度50にて7日間加熱して、高分子固体電解質膜を架橋、硬化させると共に、この高分子固体電解質膜に電極シートを一体に接合し、かくして、コイン型電池を作製した。この電池を温度150で3時間放置した後、短絡が生じたかどうかを調べた。短絡があったときを耐熱性なし(x)とし、短絡がなかったときを耐熱性よし()とした。

【0055】

上述したようにして調べた架橋構造を有する高分子固体電解質膜のイオン伝導率、カチオン輸率及び耐熱性に関する結果を表1に示す。

参考例2(オキセタン環含有ポリマーBの製造)

【0056】

窒素ガスで十分に置換した1L容量の三口フラスコに(3-エチル-3-オキセタン)メチルメタクリレート18g、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート(平均分子量454、アルドリッチ製)182g、酢酸エチル250g及びアゾビスイソブチロニトリル0.6gを加え、窒素ガスを導入しながら、温度60で攪拌し、そのまま、10時間加熱攪拌を続けて、ラジカル重合を行った。重合終了後、酢酸エチル350gを加え、全体が均一になるまで攪拌し、得られたポリマーを溶解させて、オキセタン環含有ポリマーBの25重量%溶液を得た。このオキセタン環含有ポリマーの数平均分子量は80000であった。

【0057】

参考例3(オキセタン環含有ポリマーCの製造)

参考例1において、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレートに代えて、ジエチレングリコールエチルエーテルアクリレート(アルドリッチ製)120gとビニレンカーボネート62gとからなる混合モノマーを用いた以外は、実施例1と同様にして、分子の両末端にオキセタン基を有するA-B-A型のオキセタン環含有メタクリレート-ポリエチレンオキサイド基含有アクリレート-オキセタン環含有メタクリレートのトリブロップリマーを得た。このオキセタン環含有ポリマーCの数平均分子量は65000であった。このオキセタン環含有ポリマーの25重量%溶液を調製した。

【0058】

参考例4(オキセタン環含有ポリマーDの製造)

参考例 1 において、前段重合反応として、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレート 40 g 用い、中段重合反応として、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート 120 g 用い、後段重合反応として、(3-エチル-3-オキセタニル)メチルメタクリレート 40 g 用いた以外は、実施例 1 と同様にして、分子の両末端にオキセタン基を有する A-B-A 型のオキセタン環含有メタクリレート-ポリエチレンオキサイド基含有アクリレート-オキセタン環含有メタクリレートのトリブロックポリマーを得た。このオキセタン環含有ポリマーの数平均分子量は 45000 であった。このオキセタン環含有ポリマー D の 25 重量% 溶液を調製した。

【0059】

参考例 5

10

(ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレートオリゴマー A の製造)

窒素ガスで十分に置換した 1 L 容量の三口フラスコに酢酸エチル 100 g とアゾビスイソブチロニトリル 2 g を加え、窒素ガスを導入しながら、60 で攪拌して、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレート(平均分子量 454、アルドリッチ製) 100 g を 2 時間かけて滴下した。そのまま、3 時間加熱攪拌を続けて、ラジカル重合を行った。重合終了後、反応系に酢酸エチルを加え、全体が均一になるまで攪拌して、ポリエチレングリコールメチルエーテルアクリレートオリゴマーの 25 重量% 溶液を得た。このオリゴマーの数平均分子量は 14000 であった。

【0060】

実施例 2

20

参考例 5 で得たオリゴマーの 25 重量% 溶液に 3,4-エポキシシクロヘキセニルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート 10 重量% 濃度に溶解させた。この溶液を実施例 1 で得た高分子固体電解質膜の表裏両面にスピンコートにて塗布し、温度 40 にて 12 時間真空乾燥した後、アルゴングローブボックス内に保存した。このように処理した高分子固体電解質膜について、実施例 1 と同様にして、イオン伝導率とカチオン輸率を測定すると共に、この高分子固体電解質膜を用いて得られたコイン型電池について、実施例 1 と同様にして、架橋構造を有する高分子固体電解質膜の耐熱性を評価した。結果を表 1 に示す。

【0061】

実施例 3

30

実施例 1 で得た高分子電解質溶液をシャーレに展開し、80 にて 3 時間加熱乾燥した後、60 にて 12 時間真空乾燥して、厚み約 80 μm の高分子固体電解質膜を得た。この高分子固体電解質膜を実施例 1 と同様に処理して、架橋、硬化させた後、同様にして、イオン伝導率、カチオン輸率及び耐熱性を調べた。結果を表 1 に示す。

【0062】

実施例 4

オキセタン環含有ポリマー A に代えて、オキセタン環含有ポリマー B 20 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、厚み約 40 μm の高分子固体電解質膜を得た。この高分子固体電解質膜を実施例 1 と同様に処理して、架橋、硬化させた後、同様にして、イオン伝導率、カチオン輸率及び耐熱性を調べた。結果を表 1 に示す。

40

【0063】

実施例 5

オキセタン環含有ポリマー A に代えて、オキセタン環含有ポリマー C 20 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、厚み約 40 μm の高分子固体電解質膜を得た。この高分子固体電解質膜を実施例 1 と同様に処理して、架橋、硬化させた後、同様にして、イオン伝導率、カチオン輸率及び耐熱性を調べた。結果を表 2 に示す。

【0064】

実施例 6

オキセタン環含有ポリマー A に代えて、オキセタン環含有ポリマー D 20 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、厚み約 40 μm の高分子固体電解質膜を得た。この高

50

分子固体電解質膜を実施例1と同様に処理して、架橋、硬化させた後、同様にして、イオン伝導率、カチオン輸率及び耐熱性を調べた。結果を表2に示す。

【0065】

比較例1

実施例1において、得られた高分子固体電解質膜にエポキシ化合物の溶液を塗布しなかった以外は、同様に処理して、イオン伝導率、カチオン輸率及び耐熱性を調べた。結果を表2に示す。

【0066】

このように、この皮下においては、架橋性の高分子固体電解質膜にエポキシ化合物の溶液を塗布しなかったため、その後、実施例と同じ条件で処理しても、高分子固体電解質膜中のオキセタン環含有ポリマーが十分に架橋、硬化せず、従って、このような高分子固体電解質膜をセパレータとする電池は、加熱下に容易に溶融、破断して、電池に内部短絡を生じた。

10

【0067】

比較例2

リチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$) 5重量部と参考例1で得たオキセタン環含有ポリマーA 20重量部とアセトニトリル 75重量部と3,4-エポキシシクロヘキセンルメチル-3',4'-エポキシシクロヘキセンカルボキシレート 2重量部を混合し、60℃にて攪拌して、高分子電解質溶液を得た。この高分子電解質溶液に多孔質フィルム(厚さ16μm)を浸漬し、シャーレに展開した後、80℃にて3時間加熱乾燥し、60℃にて12時間真空乾燥して、厚み約40μmの高分子固体電解質膜を得た。その後、40℃にて12時間真空乾燥し、アルゴングローブボックス内にて保存した。

20

【0068】

この高分子固体電解質膜について、そのまま、イオン伝導率とカチオン輸率を調べた。結果を表2に示す。また、この高分子固体電解質膜を挟んで正極シートと負極シートを積層し、加熱下に圧着しようとしたが、高分子固体電解質膜において、オキセタン環含有ポリマーは既にエポキシ化合物の助触媒作用によって開環重合しており、高分子固体電解質膜に電極シートを圧着することができなかった。

【0069】

そこで、高分子固体電解質膜を挟んで正極シートと負極シートを単に積層しただけで、これを電池容器内に収容し、密閉して、コイン型電池を作製して、この電池について、実施例1と同様にして、耐熱性を調べた。結果を表2に示すように、電池は、耐熱性に劣るものであった。

30

【0070】

【表 1】

	実 施 例			
	1	2	3	4
オキセタン環含有ポリマー	A	A	A	B
高分子固体電解質膜の厚み (μm)	40	40	80	40
イオン伝導率 σ (S/cm)	8.4×10^{-6}	7.8×10^{-6}	4.8×10^{-6}	6.5×10^{-6}
カチオン輸率	0.28	0.32	0.31	0.26
耐熱性	○	○	○	○

10

【0071】

【表 2】

	実 施 例		比 較 例	
	5	6	1	2
オキセタン環含有ポリマー	C	D	A	A
高分子固体電解質膜の厚み (μm)	40	40	40	40
イオン伝導率 σ (S/cm)	8.6×10^{-6}	2.2×10^{-6}	4.8×10^{-6}	1.6×10^{-6}
カチオン輸率	0.32	0.21	0.32	0.25
耐熱性	○	○	×	×

20

30

【図面の簡単な説明】

【0072】

【図 1】は、架橋構造を有する高分子固体電解質膜を備えたコイン型リチウムイオン電池の一例を示す縦断面図である。

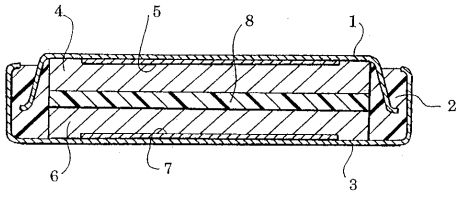
【符号の説明】

【0073】

- 1 ... 正極缶
- 2 ... 絶縁体
- 3 ... 負極缶
- 4 ... 正極シート
- 5 ... 正極集電体
- 6 ... 負極シート
- 7 ... 負極集電体
- 8 ... 高分子固体電解質膜

40

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 村田 修平

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ06 AK03 AL07 AL08 AM03 AM07 AM16 BJ03 CJ02 CJ05
CJ22 CJ23 HJ00 HJ01