(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3724960号

(P3724960)

(45)発行日　平成17年12月7日(2005.12.7)　(24)登録日　平成17年9月30日(2005.9.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01B 1/06	H01B	1/06	A
H01G 9/02	H01G	9/00	301C
H01G 9/025	H01G	9/00	301G
H01G 9/032	H01G	9/02	321
// H01M 10/40	H01M	10/40	B

請求項の数 8　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願平10-315392
(22)出願日　平成10年10月19日(1998.10.19)
(65)公開番号　特開2000-123633(P2000-123633A)
(43)公開日　平成12年4月28日(2000.4.28)
審査請求日　平成12年6月5日(2000.6.5)

(73)特許権者　000003067
ＴＤＫ株式会社
東京都中央区日本橋１丁目１３番１号
(74)代理人　100088155
弁理士　長谷川　芳樹
(74)代理人　100092657
弁理士　寺崎　史朗
(74)代理人　100129296
弁理士　青木　博昭
(72)発明者　飯島　剛
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ティーディーケイ株式会社内
(72)発明者　宮越　俊伸
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ティーディーケイ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体電解質およびこれを用いた電気化学デバイス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

電気化学的に不活性な無機粒子、高分子および電解液を含有し、

前記無機粒子と前記高分子の重量比が５５：４５～９０：１０であり、

前記無機粒子の平均粒径が０．２～１０μｍであり、

前記無機粒子の粒度分布は前記平均粒径の１／２～２倍に全無機粒子の５０wt%以上が存在する固体電解質。

【請求項２】

前記電解液を除いた乾燥時の空孔率が３０％以上であり、その平均細孔径が０．０５～２μｍである請求項１の固体電解質。

【請求項３】

膜厚が５～６０μｍであり、

前記高分子がフッ化ビニリデン単位を含有し、

前記電解液は有機溶媒を溶媒とする請求項１または２の固体電解質。

【請求項４】

前記無機粒子のバルクにおける導電率が10^{-9}Ｓ・cm^{-1}以下である請求項１～３のいずれかの固体電解質。

【請求項５】

前記無機粒子が酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウムおよびチタン酸バリウムのいずれか１種以上である請求項１～４のいずれかの固体電解質。

【請求項６】
請求項１～５のいずれかの固体電解質を用いた電気化学デバイス。
【請求項７】
リチウム２次電池である請求項６の電気化学デバイス。
【請求項８】
電気２重層キャパシタである請求項６の電気化学デバイス。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、電池、キャパシタ、ディスプレイ、センサー等の電気化学デバイスに好適に用いられる固体電解質と、この固体電解質を用いた電気化学デバイスに関する。
【０００２】
【従来の技術】
現在、様々な形の電池が、エレクトロニクスの分野から自動車用途、あるいは電力貯蔵を意図した大型電池まで広く利用されている。
【０００３】
通常、このような電池の電解質には液体が用いられているが、電解質を固体状にできれば、液漏れの防止やシート構造化が可能となる。このため、固体電解質を利用する電池は、次世代タイプの電池として注目を集めている。特に、現在、ノート型パソコン、携帯電話等での利用が急速に広まっているリチウムイオン２次電池等をシート化あるいは積層小型化することができれば、さらに応用範囲が広がるものと期待されている。
【０００４】
こうした固体状の電解質を用いる場合、セラミックス材料、高分子材料、あるいは、それらを複合化した材料が提案されている。中でも、高分子電解質と電解液等とを用い、可塑化したゲル電解質は、液体系の高導電率と高分子系のプラスチック性とを兼ね備えており、電解質開発の上で有望視されている。
【０００５】
また、このような固体電解質を用いた電池の長所の一つとして、薄型大面積化、すなわちシート状形態化を可能にする点がある。これにより、さらに応用用途の展開が加速される。
【０００６】
ところで、ゲル状の高分子固体電解質（ゲル電解質）を電池に利用した例は、すでに米国特許第３，９８５，５７４号明細書に開示されている。その中で、過塩素酸アンモニウム等の支持電解質と、プロピレン・カーボネート等の溶媒とを取り込んでゲル化したポリアセタールを、セパレータや正極に用いる例が示されており、負極にはリチウムを用いて電池を構成している。
【０００７】
また、米国特許第５，２９６，３１８号明細書、同５，４１８，０９１号明細書では、フッ化ビニリデン（ＶＤＦ）と８～２５重量％の６フッ化プロピレン（ＨＦＰ）の共重合体〔Ｐ（ＶＤＦ－ＨＦＰ）〕に、リチウム塩が溶解した溶液が２０～７０重量％含まれているゲル電解質と、これを用いたリチウム・インターカレーション電池が開示されている。この電池は、従来のゲル電解質を用いた電池に比べて、イオン伝導度、放電特性に優れており、特にレート特性が優れている。つまり、放電電流を大きくしても放電容量があまり低下しない。
【０００８】
しかしながら、このようなＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体等のＰＶＤＦ系コポリマーを用いたゲル電解質は優れた特性を有するものの、以下のような問題がある。
【０００９】
まず、ＰＶＤＦ系コポリマーは、コポリマー化して結晶化度を低下しているいるため、電解液により膨潤しやすく、高特性が得られる反面、例えば同じＰＶＤＦ系ホモポリマーと

比べて変形しやすく、強度も弱くなっている。これは、材料の本質的な性質に起因すると考えられる。その結果として、実用上使用可能な膜厚としては６０μｍ以上となる。前述の米国特許第５，２９６，３１８号明細書、同５，４１８，０９１号明細書では、膜厚を５０μｍとしているが、この膜厚では十分な強度が得られず、正極と負極とが短絡しやすく、実用的ではない。そのため、従来の溶液系のリチウムイオン電池において使用されているセパレータが通常２５μｍであること比べて、膜厚の点で不利であり、薄膜化という点において、固体電解質を用いた電池としての特徴を活かすまでには至っていない。

【００１０】

さらには、強度が弱く、やわらかいために、正極と負極とが短絡しやすい。例えば、集電体としてエキスパンドメタルを用いる場合、電極部にエキスパンドメタルが食い込むためにそれに対応してＰＶＤＦ系コポリマー電解質部分も局所的に薄くなる部分があり、正極と負極とが短絡しやすくなって電池作製上の大きな障害となっている。

【００１１】

また、ＰＶＤＦ系コポリマーは、ＨＦＰがＰＶＤＦの結晶化度を低下しているため、耐薬品性の低下、融点の低下という欠点がある。例えば、エルフ・アトケム社製ＰＶＤＦ（ホモポリマー、商品名ＫＹＮＡＲ７００番シリーズ）の融点は１７０℃に対し、同じくエルフ・アトケム社製ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体、例えばＫＹＮＡＲ２８０１の融点は１４５℃である。耐薬品性の低下は電池の電解液にも溶解しやすくなるということであり、電解液を含浸させたＰＶＤＦ系コポリマーを高温下に保存したところ、ホモポリマーとは異なり、電解液に溶解してしまう。このようなＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体をリチウムイオン２次電池や電気２重層キャパシタ等の電気化学デバイスに使用した場合、電極・集電体等との密着性等に問題を生じる。例えば、前記ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体を電池に用いた場合、電池の保存特性が劣化する。電池を室温あるいは高温（４０℃、６０℃、８０℃、１００℃）で保存した場合、容量劣化が起き、さらには内部ショートが発生することも多々ある。また、融点の低下によって、高温での使用が制限されたり、上記のように高温保存特性が悪くなる。

【００１２】

以上をまとめると、ＰＶＤＦ系コポリマーを用いたゲル電解質の課題は下記の事項になる。

【００１３】

１）強度が弱く、変形しやすい
２）実用上、膜厚を６０μｍ未満にすることは不可能
３）正極と負極とが短絡しやすい
４）高温での保存特性、さらには、高温での充放電特性が悪い

【００１４】

また、ゲル電解質のセパレータの製造方法としては、高分子を溶媒に溶解し、そこに電解液等を混合した後、これを種々の方法で基材に塗布し、溶媒を揮発させてゲル電解質フィルムを得る方法が一般的である。また、高分子を直接電解液に溶解させ、塗布あるいは押出法によりゲル電解質フィルムを製造する方法も提案されている。しかしながら、電気化学デバイスに用いられる電解液は一般に水を嫌うため、これらの方法を用いて工業的にゲル電解質を製造しようとする場合、全工程をドライな雰囲気に維持する必要があり、多額な設備投資・維持費が必要になると共に、工程内の在庫管理も容易ではない。

【００１５】

前述の米国特許第５，４１８，０９１号には、高分子溶液に可塑剤を加え、これを基材に塗布後、溶媒を揮発させてフィルムを作製し、ここから可塑剤を抽出し、形成された空隙に電解液を含浸させるというセパレータの製造方法が記載されている。この方法では、電解液を用いるのは含浸工程、封入工程のみで、それより前の工程では通常環境下で作業できることから、設備投資・維持費が大幅に低減できる。また、塗布・乾燥後、あるいは可塑剤抽出後にセパレータをフィルム状態でストックできるため、在庫管理が容易となる。しかし、この方法では抽出工程として、多量の溶媒に可塑剤含有高分子フィルムを複数回

浸漬させる必要があり、この工程が生産性、量産性を大きく低下させると共に、多量の廃溶剤の処理が必要となり、公害の点でも問題がある。また、抽出は可塑剤含有高分子フィルムを減圧下で加熱することでも達成されるが、この場合も生産性、量産性に大きく影響し、設備の導入、コストの上昇が不可避である。

【００１６】

このように、ゲル電解質は生産性、量産性が低いという問題もある。

【００１７】

以上、電池を例に説明したが、電気２重層キャパシタ等のそのほかの電気化学デバイスでも、ゲル電解質と同等の特性を有し、さらに強度が強く、薄膜化可能な固体電解質が求められている。

【００１８】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、イオン伝導度が高く、放電特性、特にレート特性に優れ、強度が強く、薄膜化でき、短絡しにくく、さらには、高温特性に優れ、また、生産性、量産性にも優れた固体電解質、および、この固体電解質を用いることで薄型大面積化可能な電気化学デバイスを提供することである。

【００１９】

【課題を解決するための手段】

このような目的は、下記の本発明により達成される。

【００２０】

（１）　電気化学的に不活性な無機粒子、高分子および電解液を含有し、

前記無機粒子と前記高分子の重量比が５５：４５～９０：１０であり、

前記無機粒子の平均粒径が０．２～１０μｍであり、

前記無機粒子の粒度分布は前記平均粒径の１／２～２倍に全無機粒子の５０wt%以上が存在する固体電解質。

（２）　前記電解液を除いた乾燥時の空孔率が３０％以上であり、その平均細孔径が０．０５～２μｍである上記（１）の固体電解質。

（３）　膜厚が５～６０μｍであり、

前記高分子がフッ化ビニリデン単位を含有し、

前記電解液は有機溶媒を溶媒とする上記（１）または（２）の固体電解質。

（４）　前記無機粒子のバルクにおける導電率が10^{-9}Ｓ・cm^{-1}以下である上記（１）～（３）のいずれかの固体電解質。

（５）　前記無機粒子が酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化マグネシウムおよびチタン酸バリウムのいずれか１種以上である上記（１）～（４）のいずれかの固体電解質。

（６）　上記（１）～（５）のいずれかの固体電解質を用いた電気化学デバイス。

（７）　リチウム２次電池である上記（６）の電気化学デバイス。

（８）　電気２重層キャパシタである上記（６）の電気化学デバイス。

【００２１】

【作用】

本発明の固体電解質は、電気化学的に不活性な無機粒子、高分子および電解液を含有し、無機粒子と高分子の重量比が５５：４５～９０：１０である。無機粒子の平均粒径は０．２～５μｍであることが好ましい。従来の高分子固体電解質（ゲル電解質）は、可塑剤により高分子に微多孔を生成させ、電解液を含浸させてゲル化したものである。それに対し、本発明の固体電解質は、無機粒子と高分子とにより電解液をゲル化、固体状としたもので、無機粒子によって３次元的に形成されている微多孔中に電解液が保持されて固体状電解質が形成されている。高分子は、この無機粒子を結着するバインダであり、電解液によって膨潤しないものでもかまわない。従って、無機粒子、高分子の存在が不可欠であり、どちらかが欠けても固体電解質として機能しない。現状では理由は定かではないが、孔のサイズ、無機粒子の表面状態、高分子の保液性が特性に関与していると考えられる。すな

わち、本発明による固体状の電解質は、単に無機粒子と電解液とを混合したものでは膜化しないために作製できず、また、本発明で開示する高分子／電解液の比率では自立膜の作製は不可能であり、組成の点のみを考えても従来示されているようなゲル化電解質膜とも異なっている。

【００２２】

本発明の固体電解質は、このような構成にすることにより、従来のＰＶＤＦ系コポリマーを用いたゲル電解質と同等のイオン伝導度を有し、優れた特性を有する。特にレート特性に優れ、放電電流を大きくしても放電容量の低下が少ない。そのため、ゲル電解質と同等の放電率の電池を作製することができる。

【００２３】

さらには、従来のＰＶＤＦ系コポリマーを用いたゲル電解質と比較して、強度が強く、薄膜化が可能である。本発明の固体電解質は、膜厚を６０μm以下、さらには４０μｍ 以下、特に１５μｍ 以下にすることができる。また、変形しないので、正極と負極とが短絡（ショート）しにくい。

【００２４】

また、耐熱性、耐薬品性に劣るＰＶＤＦ系コポリマーを使用しなくてもよいし、使用しても従来のゲル電解質と比べて非常に少量ですむので、高温（８５℃程度まで）での保存特性が高く、容量劣化が非常に小さく、内部ショートが発生することも少ない。しかも、高温での充放電特性にも優れている。

【００２５】

さらには、固体電解質、これを用いた電池、キャパシタ等の電気化学デバイスの作製が可塑剤を用いる必要がないので、従来よりも容易になる。

【００２６】

なお、前述の米国特許第５，４１８，０９１号では、膜の強度を高め、電解液の含浸率を向上するために、高分子固体電解質にアルミナやシリカのフィラーを２０wt%混合しているが、それでも本発明の固体電解質と比べて強度が弱い。そのため、薄膜化できず、ショートが発生しやすい。また、前述の通り、耐熱性、耐薬品性の低い高分子を用いているので、高温特性が悪い。加えて、この公報による可塑剤の抽出方法は生産性、量産性の点で大きなデメリットがある。

【００２７】

また、特開平９－２９３６３６号公報には、含フッ素ポリマーイオン交換樹脂で結着せしめた無機繊維シートから成るセパレータが開示されている。また、特開平９－２９３６３７号公報には、ガラス繊維シートを電解液に対し不溶性の樹脂（ポリフッ化ビニリデン等）で結着させたセパレータが開示されている。しかしながら、これらは繊維を用いているので、粒状のものを用いる本発明に比べて適当な径の細孔が得られず、また、空孔率（ガラス繊維シートの空孔率：７０～９０%）が小さくなって電解液が十分に含浸されず、十分なイオン伝導度が得られない。さらには、膜厚も３０～２００μｍ 、実施例では１６０μｍ であり、本発明のもののように薄膜化できない。

【００２８】

【発明の実施の形態】

＜無機粒子＞

本発明に用いられる無機粒子は、固体電解質中に電解液を含浸させるための細孔を形成するものであり、電気化学的に不活性なものであれば特に制限されない。無機粒子のバルクにおける導電率は10^{-9}Ｓ・cm^{-1}以下、特に10^{-15}Ｓ・cm^{-1}以下であることが好ましい。

【００２９】

本発明で用いる無機粒子は、平均粒径は０．２～１０μｍ 、特に０．５～５μｍ であることが好ましい。このような粒子を用いることで、適当な細孔径と空孔率が得られ、優れた特性が得られる。粒径が小さすぎると粒子が詰まりすぎてしまう。粒径が大きすぎると、薄膜化に支障をきたす場合がある。なお、従来フィラーとして固体電解質に含有される酸

化ケイ素等の粒径は、本発明と比べて非常に小さく、通常、０．０１～０．１μｍ程度である。粒度分布としては、比較的狭い方が径が均一な空隙が得られるので好ましく、平均粒径の１／２～２倍に全粒子の５０wt%以上が存在することが好ましい。

【００３０】

無機粒子は、その形状は特に限定されず、適当な細孔が形成されればよく、不定形砕片状、不定形状、球状等いずれであってもよい。

【００３１】

このような無機粒子の材質としては、特に制限されず、例えば、酸化ケイ素（SiO_2）、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化チタン（TiO_2）、酸化マグネシウム（ＭｇＯ）、チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）等が挙げられ、中でも、酸化ケイ素、酸化アルミニウム等が好ましい。これらは、１種を用いても２種以上を併用してもかまわない。なお、これらは化学量論組成から多少偏倚していてもかまわない。

【００３２】

＜高分子＞

本発明に用いられる高分子は、特に限定されるものではなく、バインダとして無機粒子を結着させるものであればよい。中でも、フッ素を含有するものが好ましく、特にフッ化ビニリデン単位を含有するものが好ましい。

【００３３】

このようなフッ素系高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン（ＨＦＰ）共重合体〔Ｐ（ＶＤＦ－ＨＦＰ）〕、フッ化ビニリデン－塩化３フッ化エチレン（ＣＴＦＥ）共重合体〔Ｐ（ＶＤＦ－ＣＴＦＥ）〕、フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム〔Ｐ（ＶＤＦ－ＨＦＰ）〕、フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム〔Ｐ（ＶＤＦ－ＴＦＥ－ＨＦＰ）〕、フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン－パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム等が好ましい。フッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム、フッ化ビニリデン－テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴムの組成域は、おおよそＶＤＦ－ＨＦＰ二元共重合体でのＶＤＦが５０～８５モル%の組成に、さらにＴＦＥを０～３５モル%加えた組成域である。フッ化ビニリデン系ポリマーとしては、フッ化ビニリデンが５０重量%以上、特に７０重量%以上（上限値は９７重量%程度である）であるものが好ましく、特に、ポリフッ化ビニリデン（ＰＶＤＦ）、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体〔Ｐ（ＶＤＦ－ＨＦＰ）〕、フッ化ビニリデンと塩化３フッ化エチレンとの共重合体〔Ｐ（ＶＤＦ－ＣＴＦＥ）〕が好ましい。共重合体とすることにより、結晶性が低くなって電解液を含浸しやすくなり、また、これを保持しやすくなる。本発明では、膨潤性の高い高分子を用いても、ＰＶＤＦ等の膨潤性の低い高分子を用いてもよいが、ＰＶＤＦ等は溶解性が低いので、取り扱いが難しく、作業性に劣る。

【００３４】

このようなフッ化ビニリデン系ポリマーは市販されており、ＶＤＦ－ＣＴＦＥ共重合体は、例えばセントラル硝子（株）から商品名「セフラルソフト（Ｇ１５０，Ｇ１８０）」として、日本ソルベイ（株）から商品名「ソレフ３１５０８」等として販売されている。また、ＶＤＦ－ＨＦＰ共重合体は、エルフアトケム社から商品名「KynarFlex2750(VDF:HFP=85:15wt%)」、「KynarFlex2801(VDF:HFP=90:10wt%)」等として、日本ソルベイ（株）から商品名「ソレフ１１００８」、「ソレフ１１０１０」、「ソレフ２１５０８」、「ソレフ２１５１０」等として販売されている。

【００３５】

また、他にもラテックス、例えば、日本ゼオン（株）社製「Nipol AR-32」等や、ウレタン系高分子材料等も使用することができる。

【００３６】

無機粒子と高分子の重量比は、５５：４５～９０：１０、特に６０：４０～８５：１５であることが好ましい。高分子の含有量がこれより多くなると、空孔率が減少するため十分

な伝導度が得られなくなってくる。高分子の含有量がこれより少なくなると、無機粒子を十分結着することができず、十分なシート強度が得られず、薄膜化が困難になってくる。

【００３７】

＜電解液＞

電解液は一般に電解質塩と溶媒よりなる。リチウム電池への応用を考えると電解質塩にはリチウムが含有されている必要があり、具体的には$LiPF_6$、$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiSO_3CF_3$、$LiN(CF_3SO_2)_2$等の電解質塩が適用可能である。また、電気２重層キャパシタに用いる場合は、上記のＬｉを含むアルカリ金属塩の他に、過塩素酸テトラエチルアンモニウム、ホウフッ化テトラエチルアンモニウム等の四級アンモニウム塩等が使用できる。その他、応用する電気化学デバイスに応じて、後述の溶媒と相溶する電解質塩を適宜選択すればよい。このような電解質塩は単独で用いてもよいし、複数の塩を所定の比率で混合して用いてもよい。

【００３８】

電解質用の有機溶媒としては、上記高分子材料、電解質塩との相溶性の良好なものであれば特に限定されるものではないが、リチウム電池やキャパシタ等の電気化学デバイスへの応用を考えると、高い電圧をかけた場合にも分解の起こらないものが好ましく、例えば、エチレンカーボネート（ＥＣ）、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート（ＤＭＣ）、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等のカーボネート類、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、２－メチルテトラヒドロフラン等の環式エーテル、１，３－ジオキソラン、４－メチルジオキソラン等の環式エーテル、γ－ブチロラクトン等のラクトン、スルホラン、３－メチルスルホラン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン、エチルジグライム等を好ましく用いることができる。こられは単独で用いても、混合して用いてもかまわない。その他、応用するデバイス等に応じて公知の溶媒の中から好適なものを適宜選択すればよい。

【００３９】

電解液における電解質塩の濃度は、好ましくは０．３～５ mol／ｌであり、通常１ mol／ｌ近辺で最も高い伝導性を示す。

【００４０】

電解液の含有量は、固体電解質の３０～７０wt%、特に４０～６０wt%であることが好ましい。含有量がこれより多くなると、余分な電解液が多くなり、電池を作製したとき重量的に不利になってくる。また、含有量がこれより少なくなると、十分なイオン伝導度が得られにくくなってくる。

【００４１】

＜固体電解質膜＞

本発明の固体電解質の膜厚は、５～１００μｍ、さらには５～６０μｍ、特に１０～４０μｍであることが好ましい。本発明の固体電解質は強度が強いので、膜厚を薄くすることができる。本発明の固体電解質は、実用上６０μｍ以下にはできなかった従来のゲル電解質と比べて薄膜化が可能であり、さらには、溶液系のリチウムイオン電池において使用されているセパレータ（通常２５μｍ）よりも薄くできる。そのため、固体電解質を用いる利点の一つである薄型大面積化、すなわちシート状形態化が可能である。

【００４２】

また、電解液を含浸させる前の乾燥時、つまり、無機粒子が高分子で結着された状態での空孔率が３０％以上、特に４５％以上であることが好ましい。空孔率がこれ未満であると、十分電解液を保持できず、イオン伝導度やレート特性が低下してくる。空孔率の上限は、通常、７０％以下である。大きすぎると強度の点で不十分になってくる。なお、空孔率はアルキメデス法により測定できる。

【００４３】

また、その平均細孔径は０．０５～２μｍ、特に０．１～０．８μｍであることが好ましい。通常、従来のゲル電解質よりも細孔径は大きい。平均細孔径がこれより大きいと、均一な細孔径を維持するのが困難になり、リチウムデントライトが発生する可能性がある。

これより小さいと、Ｌｉイオンの拡散に問題が生じる可能性がある。細孔径は、水銀ポロシメータで測定できる。

【００４４】

＜製造方法＞

次に、本発明の固体電解質の具体的な作製方法を述べる。

【００４５】

まず、高分子と無機粒子とを溶媒に溶解・分散させる。このときの溶媒は高分子が溶解可能な各種溶媒から適宜選択すればよく、工業的には高沸点で安全性の高いものが好ましい。例えば、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン、アセトン、メチルエチルケトン（ＭＥＫ）、メチルイソブチルケトンなどを用いることが好ましい。溶媒に対する高分子の濃度は好ましくは５～２５wt%である。なお、従来のゲル電解質では、通常、高分子を可塑化するが、本発明では可塑化する必要は必ずしもない。

【００４６】

分散・溶解方法としては、高分子と無機粒子の混合物を溶媒に加え、または、高分子溶液に無機粒子を添加し、室温あるいは必要により加熱してマグネチックスターラー、ホモジナイザー等の撹拌機、ポットミル、ボールミル、スーパーサンドミル、加圧ニーダー等の分散機を用いて分散・溶解する。

【００４７】

そして、高分子と無機粒子と溶媒との混合スラリーを基体上に塗布するか、あるいはキャスティング等してフィルム状にする。この基体は平滑なものなら何でも良い。例えばポリエステルフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム等の樹脂や各種ガラスなどである。混合スラリーを基体に塗布するための手段は特に限定されず、基体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

【００４８】

塗布後に、混合スラリー中の溶媒を蒸発させれば、無機粒子が高分子で結着されたフィルムが出来上がる。乾燥方法は減圧乾燥しても、風乾でもよい。また、加熱してもよい。

【００４９】

そして、このフィルムを電解液に浸漬して電解液を含浸させて本発明の固体電解質が得られる。

【００５０】

＜電気化学デバイス＞

本発明のＳＰＥは、リチウム２次電池、電気２重層キャパシタ、ＥＣディスプレイ、センサ等電気化学デバイスに用いることができ、特にリチウム２次電池、電気２重層キャパシタに好適に用いることができる。

【００５１】

＜リチウム２次電池＞

本発明の固体電解質を使用したリチウム２次電池の構造は特に限定されないが、通常、正極および負極と、本発明の電解質とから構成され、積層型電池や円筒型電池等に適用される。

【００５２】

また、固体電解質と組み合わせる電極は、リチウム２次電池の電極として公知のものの中から適宜選択して使用すればよく、好ましくは電極活物質とゲル電解質、必要により導電助剤との組成物を用いる。

【００５３】

負極には、炭素材料、リチウム金属、リチウム合金あるいは酸化物材料のような負極活物質を用い、正極には、リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物または炭素材料のような正極活物質を用いることが好ましい。このような電極を用い

ることにより、良好な特性のリチウム２次電池を得ることができる。

【００５４】

電極活物質として用いる炭素材料は、例えば、メソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）、天然あるいは人造の黒鉛、樹脂焼成炭素材料、カーボンブラック、炭素繊維などから適宜選択すればよい。これらは粉末として用いられる。中でも黒鉛が好ましく、その平均粒子径は１～３０μｍ、特に５～２５μｍであることが好ましい。平均粒子径が小さすぎると、充放電サイクル寿命が短くなり、また、容量のばらつき（個体差）が大きくなる傾向にある。平均粒子径が大きすぎると、容量のばらつきが著しく大きくなり、平均容量が小さくなってしまう。平均粒子径が大きい場合に容量のばらつきが生じるのは、黒鉛と集電体との接触や黒鉛同士の接触にばらつきが生じるためと考えられる。

【００５５】

リチウムイオンがインターカレート・デインターカレート可能な酸化物としては、リチウムを含む複合酸化物が好ましく、例えば、$LiCoO_2$、$LiMn_2O_4$、$LiNiO_2$、LiV_2O_4などが挙げられる。これらの酸化物の粉末の平均粒子径は１～４０μｍ程度であることが好ましい。

【００５６】

電極には、必要により導電助剤が添加される。導電助剤としては、好ましくは黒鉛、カーボンブラック、炭素繊維、ニッケル、アルミニウム、銅、銀等の金属が挙げられ、特に黒鉛、カーボンブラックが好ましい。

【００５７】

電極組成は、正極では、重量比で、活物質：導電助剤：ゲル電解質＝３０～９０：３～１０：１０～７０の範囲が好ましく、負極では、重量比で、活物質：導電助剤：ゲル電解質＝３０～９０：０～１０：１０～７０の範囲が好ましい。ゲル電解質は、特に限定されず、通常用いられているものを用いればよい。また、ゲル電解質を含まない電極も好適に用いられる。この場合、バインダとしてはフッ素樹脂、フッ素ゴム等を用いることができ、バインダの量は３～３０wt%程度とする。

【００５８】

本発明では、上記負極活物質および／または正極活物質、好ましくは両活物質を、ゲル電解質またはバインダ中に混合して集電体表面に接着させる。

【００５９】

電極の製造は、まず、活物質と必要に応じて導電助剤を、ゲル電解質溶液またはバインダ溶液に分散し、塗布液を調製する。

【００６０】

そして、この電極塗布液を集電体に塗布する。塗布する手段は特に限定されず、集電体の材質や形状などに応じて適宜決定すればよい。一般に、メタルマスク印刷法、静電塗装法、ディップコート法、スプレーコート法、ロールコート法、ドクターブレード法、グラビアコート法、スクリーン印刷法等が使用されている。その後、必要に応じて、平板プレス、カレンダーロール等により圧延処理を行う。

【００６１】

集電体は、電池の使用するデバイスの形状やケース内への集電体の配置方法などに応じて、適宜通常の集電体から選択すればよい。一般に、正極にはアルミニウム等が、負極には銅、ニッケル等が使用される。なお、集電体は金属箔、金属メッシュなどが、通常、使用される。金属箔よりも金属メッシュの方が電極との接触抵抗が小さくなるが、金属箔でも十分小さな接触抵抗が得られる。

【００６２】

そして、溶媒を蒸発させ、電極を作製する。塗布厚は、５０～４００μｍ程度とすることが好ましい。

【００６３】

このようにして得られた正極、固体電解質、負極をこの順に積層し、圧着して電池素体とする。

【００６４】
＜電気２重層キャパシタ＞
さらに、本発明の固体電解質、電極は、電気２重層キャパシタにも有効である。
【００６５】
分極性電極に用いられる集電体は、導電性ブチルゴム等の導電性ゴムなどであってよく、またアルミニウム、ニッケル等の金属の溶射によって形成してもよく、上記電極層の片面に金属メッシュを付設してもよい。
【００６６】
電気２重層キャパシタには、上記のような分極性電極と、固体電解質とを組み合わせる。
【００６７】
絶縁性ガスケットとしては、ポリプロピレン、ブチルゴム等の絶縁体を用いればよい。
【００６８】
本発明の固体電解質が使用される電気２重層キャパシタの構造は特に限定されないが、通常、一対の分極性電極が固体電解質を介して配置されており、分極性電極および固体電解質の周辺部には絶縁性ガスケットが配置されている。このような電気２重層キャパシタはコイン型、ペーパー型、積層型等と称されるいずれのものであってもよい。
【００６９】
【実施例】
以下に実施例を挙げ、本発明を具体的に説明する。
【００７０】
＜実施例１＞
固体電解質成分として下記のものを用いた。
【００７１】

無機粒子	SiO_2（平均粒径１μｍ）
高分子（結着剤）	ＰＶＤＦ　Kynar 2801 （エルフ・アトケム社製(VDF:HFP=90:10wt%)）

【００７２】
上記各成分を重量比でSiO_2：ＰＶＤＦ＝８０：２０となるように秤量し、さらにアセトンをアセトン：ＰＶＤＦ＝９：１（重量比）となるように加え、これらをポットミルを用いて室温下で混合、溶解して、スラリー状の電解質溶液を得た。このスラリーは、ＰＶＤＦコポリマーのみが溶解し、SiO_2は溶液中に分散していた。
【００７３】
そして、この電解質溶液を、ドクターブレード法により、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムに塗布し、室温から５０℃の範囲でアセトンを蒸発させて固体電解質シートを得た。固体電解質シートの膜厚（乾燥膜厚）は４０μｍとした。また、アルキメデス法により測定した空孔率を表１に示す。
【００７４】
そして、この固体電解質シートに、電解液（ＥＬと略す）１Ｍ　$LiPF_6$／ＥＣ＋ＤＭＣ（ＥＣ：ＤＭＣ＝１：２（体積比））を含浸させ、本発明の固体電解質を得た。
【００７５】
この固体電解質の２５℃におけるイオン伝導度を測定した。イオン伝導度の測定は、交流インピーダンス測定法を用い、電解質を直径１５㎜に切り抜き、直径２０ｍｍの円形のＳＵＳ３０４製の電極で挟んで測定した。測定装置はソーラトロン社製ＳＩ１２５５型インピーダンスアナライザーを用いた。その結果を表１に示す。
【００７６】
【表１】

	ポリマー	SiO_2：ポリマー (重量比)	空孔率 (%)	伝導度 ($mS \cdot cm^{-1}$)
実施例1	P(VDF-HFP)	80 : 20	50.0	1.2
実施例2	P(VDF-HFP)	76.8 : 23.2	41.3	1.0
実施例3	P(VDF-HFP)	75.1 : 24.9	37.8	1.0
実施例4	P(VDF-HFP)	73.4 : 26.6	36.4	0.9
実施例5	P(VDF-HFP)	71.7 : 28.3	34.8	0.9
実施例6	PVDF	75.1 : 24.9	51.1	1.2
比較例1	P(VDF-HFP)	SiO_2:ポリマー:DBP =2:3:5	56.5	1.4
比較例2	P(VDF-HFP)	50:50	24.3	0.3

【００７７】
＜実施例２～５＞
無機粒子と高分子の比を、重量比で、表１に示されるように変えた他は実施例１と同様にして固体電解質を作製し、評価した。その結果を表１に示す。
【００７８】
＜実施例６＞
高分子にＰＶＤＦ　Kynar 741（エルフ・アトケム社製(PVDF)）を用い、無機粒子と高分子の比を、重量比で、表１に示されるように変えた他は実施例１と同様にして固体電解質を作製し、評価した。その結果を表１に示す。
【００７９】
＜比較例１＞
固体電解質成分として下記のものを用いた。
【００８０】

高分子	ＰＶＤＦ　Kynar 2801 （エルフ・アトケム社製(VDF:HFP=90:10wt%)）
可塑剤	ジブチルフタレート（ＤＢＰ）
フィラー	SiO_2（平均粒径１６nm）

【００８１】
上記各成分を重量比でＰＶＤＦ：ＤＢＰ：SiO_2＝３０：５０：２０となるように秤量し、さらにアセトンをアセトン：ＰＶＤＦ＝９：１（重量比）となるように加え、これらを室温下で混合、溶解し、スラリー状のゲル電解質溶液を得た。
【００８２】
そして、このゲル電解質溶液を、ドクターブレード法により、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）フィルムに塗布し、室温でアセトンを蒸発させてゲル電解質シートを得た。
【００８３】
次いで、このゲル電解質シートをヘキサンに浸漬させて可塑剤のＤＢＰを抽出した。このゲル電解質シートの膜厚（乾燥膜厚）は４０μm とした。
【００８４】
そして、このゲル電解質シートに、電解液（ＥＬと略す）１Ｍ　$LiPF_6$／ＥＣ＋ＤＭ

Ｃ（ＥＣ：ＤＭＣ＝１：２（体積比））を含浸させ、ゲル電解質を得た。
【００８５】
このゲル電解質を実施例１と同様にして評価した。その結果を表１に示す。
【００８６】
本発明の固体電解質は、従来のゲル電解質である比較例１のものと同等のイオン伝導度が得られた。また、電解質の空孔率も従来と同等であった。
【００８７】
また、実施例１の固体電解質のＳＥＭ写真を図１に、比較例１のゲル電解質のＳＥＭ写真を図２に示す。本発明の固体電解質は、従来のゲル電解質と比べて、無機粒子（ゲル電解質のフィラー）が大きく、細孔径も大きいことがわかる。
【００８８】
＜比較例２＞
無機粒子と高分子の比を、重量比で、表１に示されるように変えた他は実施例１と同様にして固体電解質を作製し、評価した。その結果を表１に示す。
【００８９】
本発明の固体電解質と比べて無機粒子の量が少ない比較例２の固体電解質は、空孔率が小さくなり、伝導度が低くなった。
【００９０】
＜比較例３＞
無機粒子と高分子の比を、重量比で、９５：５に変えた他は実施例１と同様にして固体電解質の作製を試みたところ、シート強度が弱いため、取り扱いができず、電解質を作製できなかった。
【００９１】
＜実施例７＞
さらに、実施例１～６、比較例２の固体電解質、比較例１のゲル電解質を用いて電池を作製した。
【００９２】
正極活物質として$LiCoO_2$を、導電助剤としてアセチレンブラックを、バインダとしてＰＶＤＦ　Kynar 2801を用いた。
【００９３】
重量比で$LiCoO_2$：アセチレンブラック：ＰＶＤＦ＝８３：６：１１となるように秤量し、さらにアセトンをアセトン：ＰＶＤＦ＝９：１（重量比）となるように加え、これらを室温下で混合して正極用スラリーとした。
【００９４】
また、負極活物質としてメソカーボンマイクロビーズ（ＭＣＭＢ）を、導電助剤としてアセチレンブラックを用いた。
【００９５】
重量比でＭＣＭＢ：アセチレンブラック：ＰＶＤＦ＝８５：３：１２となるように秤量し、さらにアセトンをアセトン：ＰＶＤＦ＝９：１（重量比）となるように加え、これらを室温下で混合して負極用スラリーとした。
【００９６】
比較例１のゲル電解質を用いた電池を作成する際には、正極用スラリー、負極用スラリーともに、さらに可塑剤としてジブチルフタレートを５～２０wt%加えた。
【００９７】
そして、得られた正極用スラリー、負極用スラリーをそれぞれドクターブレード法によりＰＥＴフィルム上に塗布し、室温でアセトンを蒸発させてシート化した。
【００９８】
このようにして得られた固体電解質、正極および負極を所定のサイズに切断して、各シートを積層し、１３０～１６０℃で熱ラミネートした。その後、正極には集電体として予め導電性接着剤を塗布したアルミニウムグリッドを、負極には集電体として予め導電性接着

剤を塗布した銅グリッドを熱ラミネートした。そして、これに電解液として１Ｍ　ＬｉＰＦ$_6$／ＥＣ＋ＤＭＣ（ＥＣ：ＤＭＣ＝１：２（体積比））を含浸させた後、アルミラミネートパックに封入し、リチウム２次電池を作製した。

【００９９】

このようにして作製したリチウム２次電池の短絡発生率を表２に示す。短絡発生率は、電池３０個中何個の電池が短絡したかによって評価した。

【０１００】

また、作製した電池の放電特性を調べた。２Ｃ放電容量（８００mAの定電流で放電したときの容量）と０．２Ｃ放電容量（８０mAの定電流で放電したときの容量）の比を表２に示す。

【０１０１】

【表２】

固体電解質	ポリマー	SiO_2：ポリマー (重量比)	ショート発生率	2C 放電容量 / 0.2C 放電容量
実施例1	P(VDF-HFP)	80 : 20	0/30	0.73
実施例2	P(VDF-HFP)	76.8 : 23.2	0/30	0.73
実施例3	P(VDF-HFP)	75.1 : 24.9	0/30	0.73
実施例4	P(VDF-HFP)	73.4 : 26.6	0/30	0.72
実施例5	P(VDF-HFP)	71.7 : 28.3	0/30	0.71
実施例6	PVDF	75.1 : 24.9	0/30	0.73
比較例1	P(VDF-HFP)	SiO_2:ポリマー:DBP =2:3:5	15/30	0.75
比較例2	P(VDF-HFP)	50:50	0/30	0.30

【０１０２】

本発明の固体電解質を用いた電池は、比較例１のゲル電解質を用いた電池よりも短絡発生率が低かった。また、２Ｃ放電容量と０．２Ｃ放電容量の比が比較例１の電池と同等であり、従来のものと同等のレート特性が得られた。

【０１０３】

また、本発明の固体電解質と比べて無機粒子の量が少ない比較例２の固体電解質を用いた電池は、電池作製時にショートによる不良は発生しなかったが、レート特性が悪かった。

【０１０４】

また、８５℃で充放電したところ、実施例の電池はすべて容量の劣化が見られなかったが、比較例１の電池はショートした。

【０１０５】

＜実施例８～１０＞

固体電解質シートの膜厚（乾燥膜厚）を４０μｍから表３に示されるように変えた他は実施例１と同様にして固体電解質、リチウム２次電池を作製し、同様にして短絡発生率を評価した。その結果を表３に示す。

【０１０６】

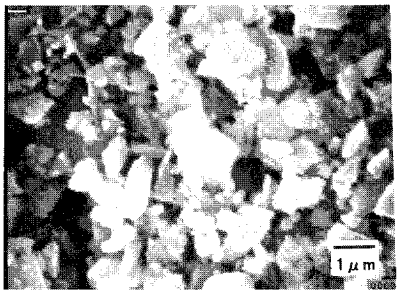
【表３】

	膜厚 (μm)	ショート発生率
実施例8	20	0/30
実施例9	15	0/30
実施例10	10	0/30

【０１０７】
膜厚を２０μｍ、１５μｍ、１０μｍと薄くしても、電池３０個中１個の電池も短絡が発生しなかった。
【０１０８】
＜実施例１１＞
さらに、実施例１～６の固体電解質、比較例１のゲル電解質を用いて電気２重層キャパシタを作製した。
【０１０９】
電極活物質にはやしがら活性炭粉末を、導電助剤にはアセチレンブラックを、バインダにはＰＶＤＦ　Kynar 2801を用いた。
【０１１０】
重量比で活性炭：アセチレンブラック：ＰＶＤＦ＝７：１：２となるように秤量し、さらにアセトンをアセトン：ＰＶＤＦ＝９：１（重量比）となるように加え、これらを室温下で混合し、十分分散させた。そして、これをアルミニウム箔上に０．１５mmの厚さに塗布し、溶媒を乾燥除去した。この電極を縦３０mm×横４０mmに２枚切り抜き、この電極で直径２０mmに切り抜いた固体電解質フィルムをはさみ、これをアルミラミネート袋に挿入しリード取り出し部をヒートシールして電気２重層キャパシタを作製した。
【０１１１】
本発明のキャパシタは、１mA／cm^2 の電流密度で、１Ｖ －２Ｖ 間で充放電が確認でき、４Ｆの静電容量を示した。また、２Ｖ 満充電時の漏れ電流は、０．０１mA以下と良好な特性であった。
【０１１２】
比較例のキャパシタは、３０個中１５個が充放電ができなかった。
【０１１３】
また、固体電解質の膜厚を２０μｍ、１５μｍ、１０μｍとしても、充放電が確認でき、良好な特性が得られた。
【０１１４】
【発明の効果】
以上のように、本発明によれば、イオン伝導度が高く、放電特性、特にレート特性に優れ、強度が強く、薄膜化でき、短絡しにくく、さらには、高温特性に優れ、また、生産性、量産性にも優れた固体電解質、および、この固体電解質を用いることで薄型大面積化可能な電気化学デバイスを提供できる。
【図面の簡単な説明】
【図１】図面代用写真であって、本発明の固体電解質のＳＥＭ写真である。
【図２】図面代用写真であって、従来の固体電解質のＳＥＭ写真である。

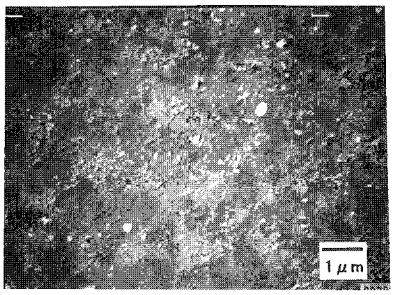
【図１】

図面代用写真



【図２】

図面代用写真



フロントページの続き

(72)発明者　丸山　哲
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ティーディーケイ株式会社内
(72)発明者　古林　眞
東京都中央区日本橋一丁目１３番１号　ティーディーケイ株式会社内

審査官　鈴木　正紀

(56)参考文献　特開平１０－２７５５２１（ＪＰ，Ａ）
特開平１１－０８６６２７（ＪＰ，Ａ）
特表２００２－５０５５０６（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－３３４８７７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01B 1/06
H01G 9/02
H01G 9/025
H01G 9/032
H01M 10/40