

(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2005-190870

(P2005-190870A)

(43) 公開日 平成17年7月14日(2005.7.14)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	4 J 0 3 0
CO 8 G 79/02	CO 8 G 79/02	5 G 3 0 1
HO 1 B 1/06	HO 1 B 1/06	5 H 0 2 4
HO 1 M 6/18	HO 1 B 1/06	5 H 0 2 9
	HO 1 M 6/18	E

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2003-432040 (P2003-432040)	(71) 出願人	000005278
(22) 出願日	平成15年12月26日 (2003.12.26)		株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号
		(74) 代理人	100072051 弁理士 杉村 興作
		(72) 発明者	大月 正珠 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 社ブリヂストン技術センター内
		(72) 発明者	荻野 隆夫 東京都小平市小川東町3-1-1 株式会 社ブリヂストン技術センター内
		Fターム(参考)	4J030 CA01 CB45 CB54 CB55 CC15 CC24 CD03 CD05 CE02 CE11 CG02 5G301 CA30 CD01
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー電池用電解質及びそれを備えたポリマー電池

(57) 【要約】

【課題】安全性が高いことに加え、設計の自由度が高いポリマー電池用電解質及び該ポリマー電池用電解質を備えたポリマー電池を提供する。

【解決手段】ホスファゼン化合物とテトラアルキルチウラムジスルフィド類と支持塩とからなる電解質組成物を60 以上で加熱してなるポリマー電池用電解質、並びに該ポリマー電池用電解質と、正極と、負極とを備えたポリマー電池である。該ポリマー電池用電解質においては、前記電解質組成物中のホスファゼン化合物が加熱により重合するため、液漏れの可能性がない。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホスファゼン化合物とテトラアルキルチウラムジスルフィド類と支持塩とからなる電解質組成物を60以上で加熱してなるポリマー電池用電解質。

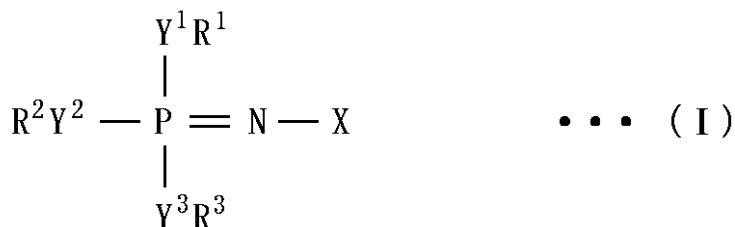
【請求項 2】

前記ホスファゼン化合物が加熱により重合していることを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー電池用電解質。

【請求項 3】

前記ホスファゼン化合物が下記式 (I) :

【化 1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、それぞれ独立して2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す)又は下記式 (II) :

20



(式中、 R^4 はそれぞれ独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3~15を表す)で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー電池用電解質。

【請求項 4】

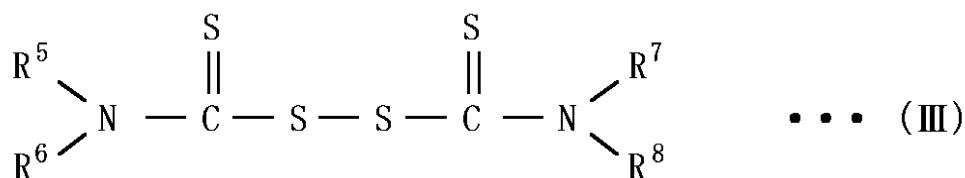
前記電解質組成物中のホスファゼン化合物の含有量が3~20質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー電池用電解質。

30

【請求項 5】

前記テトラアルキルチウラムジスルフィド類が下記式 (III) :

【化 2】



40

(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して炭素数1~4のアルキル基を示す)で表されることを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー電池用電解質。

【請求項 6】

前記電解質組成物中のテトラアルキルチウラムジスルフィド類の含有量が1~3質量%であることを特徴とする請求項 1 に記載のポリマー電池用電解質。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電解質と、正極と、負極とを備えたポリマー電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、ポリマー電池用電解質及びそれを備えたポリマー電池に関し、特に安全性及び設計の自由度が高いポリマー電池用電解質に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、パソコン・VTR等のAV・情報機器のメモリーバックアップやそれらの駆動電源用の2次電池としては、主としてニカド電池が用いられていた。これに対し、ニカド電池に代替するものとして、高電圧・高エネルギー密度で且つ優れた自己放電性を示す非水電解液2次電池が開発され、商品化されている。例えば、ノート型パソコンや携帯電話等は、その半数以上が非水電解液2次電池によって駆動している。該非水電解液2次電池には、正極と負極との接触を防止するためにセパレーターが用いられており、該セパレーターとしては電解液中のイオンの移動を妨げないものとして多孔性の薄層フィルム等が用いられている。しかしながら、薄層フィルムは電解液を保持する能力が無いため、薄層フィルムをセパレーターとして用いた電池は液漏れの危険性があった。

10

【0003】

これに対して、液漏れの心配の無い電池として電解質にポリマーを用いたポリマー電池が開発されている。該ポリマー電池は、液漏れの心配がないことに加え、フィルム化が可能で電子機器への組み込み性が良く、スペースの有効利用が可能であるため、近年研究が盛んである。該ポリマー電池に用いられる電解質としては、ポリマーにリチウム塩を保持させた真性ポリマー電解質と、ポリマーに有機溶媒を膨潤させたゲル電解質とが知られている（特許文献1参照）。

20

【0004】

上記ポリマー電池の電解質には、ポリマーや有機溶媒等の燃焼し易い物質が用いられるため、例えば、ポリマー電池の短絡時等に大電流が急激に流れ、電池が異常に発熱した際に、有機溶媒が気化・分解してガスを発生したり、発生したガス及び熱により電池の破裂・発火を引き起こしたり、短絡時に生じる火花がポリマーや有機溶媒に引火する等の危険性が高い。これに対して、ポリマー電池用電解質にホスファゼン化合物を添加して、電解質に不燃性、難燃性又は自己消火性を付与して、短絡等の非常時にポリマー電池が発火・引火する危険性を大幅に低減したポリマー電池が開発されている（特許文献2参照）。

【0005】

【特許文献1】特開平5-307975号公報

【特許文献2】国際公開第03/005478号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、従来のポリマー電池は、セルの組立前に電解質を所定の形状に成形しなければならず、非水電解液2次電池に比べ設計の自由度が低かった。

【0007】

そこで、本発明の目的は、安全性が高いことに加え、設計の自由度が高いポリマー電池用電解質を提供することにある。また、本発明の他の目的は、該ポリマー電池用電解質を用いたポリマー電池を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、ホスファゼン化合物とテトラアルキルチウラムジスルフィド類と支持塩との混合溶液を電池用セルに充填した後、加熱することで、ホスファゼン化合物が重合して前記混合溶液がポリマー電解質となり、液漏れの危険性のないポリマー電池が得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0009】

即ち、本発明のポリマー電池用電解質は、ホスファゼン化合物とテトラアルキルチウラ

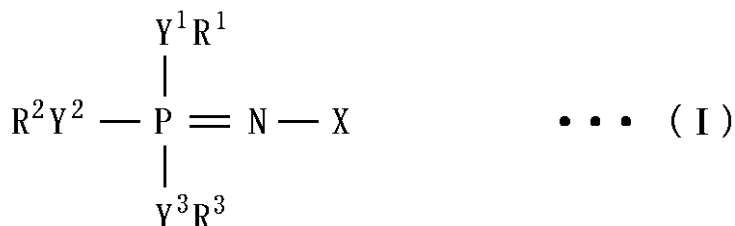
50

ムジスルフィド類と支持塩とからなる電解質組成物を60以上で加熱してなることを特徴とする。ここで、本発明のポリマー電池用電解質においては、前記電解質組成物中のホスファゼン化合物が加熱により重合するため、液漏れの可能性がない。

【0010】

本発明のポリマー電池用電解質の好適例においては、前記ホスファゼン化合物が下記式(I)：

【化1】



10

(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は、それぞれ独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； X は、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、ビスマス、酸素、硫黄、セレン、テルル及びポロニウムからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基を表し； Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、それぞれ独立して2価の連結基、2価の元素又は単結合を表す)又は下記式(II)：

20

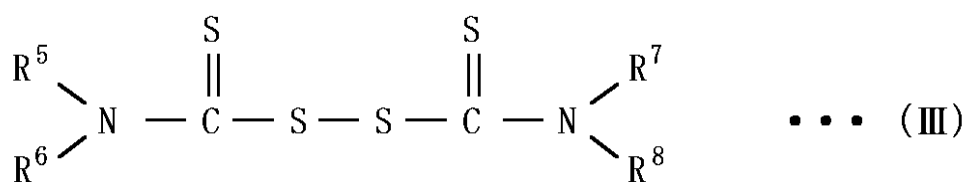


(式中、 R^4 はそれぞれ独立して一価の置換基又はハロゲン元素を表し； n は3～15を表す)で表される。また、前記電解質組成物におけるホスファゼン化合物の含有量は、3～20質量%の範囲が好ましい。

【0011】

本発明のポリマー電池用電解質の他の好適例においては、前記テトラアルキルチウラムジスルフィド類が下記式(III)：

【化2】



30

(式中、 R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 は、それぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基を示す)で表される。また、前記電解質組成物におけるテトラアルキルチウラムジスルフィド類の含有量は、1～3質量%の範囲が好ましい。

40

【0012】

また、本発明のポリマー電池は、上記ポリマー電池用電解質と、正極と、負極とを備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、ホスファゼン化合物とテトラアルキルチウラムジスルフィド類と支持塩との混合溶液を加熱してなる、安全性及び設計自由度の高いポリマー電池用電解質を提供することができる。また、該ポリマー電池用電解質を備え、安全性及び設計自由度の高いポリマー電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

50

【0014】

< ポリマー電池用電解質 >

以下に、本発明のポリマー電池用電解質を詳細に説明する。本発明のポリマー電池用電解質は、ホスファゼン化合物とテトラアルキルチウラムジスルフィド類と支持塩とを含む電解質組成物を60以上で加熱してなる。本発明においては、上記電解質組成物中のホスファゼン化合物が加熱により重合し、ポリマー電池用電解質が形成される。但し、本発明においては、上記ホスファゼン化合物の総てが重合する必要はなく、該ホスファゼン化合物は、液漏れの危険性がない程度に重合すればよい。本発明のポリマー電池用電解質は、ポリマー電池の製造において、予め所定の形状に成形する必要がなく、例えば、正極及び負極等が組み込まれた電池ケースに上記電解質組成物を充填した後、加熱して形成することができる。そのため、本発明のポリマー電池用電解質を用いることで、ポリマー電池の設計の自由度が増す。

10

【0015】

また、本発明のポリマー電池用電解質においては、上記ホスファゼン化合物及びその重合体から誘導される窒素ガスの作用によって、電解質が燃焼する危険性が低減されている。また、上記ホスファゼン化合物及びその重合体を構成するリンには、リン酸エステル等を発生して電池を構成する高分子材料の連鎖分解を抑制する作用があるため、電池の発火・引火の危険性を効果的に低減することができる。更に、上記ホスファゼン化合物がハロゲンを含む場合、万が一の燃焼時にはハロゲンが活性ラジカルの捕捉剤として機能し、電解質の燃焼の危険性を低減する。

20

【0016】

本発明のポリマー電池用電解質においては、上記電解質組成物を60以上で加熱することを要し、60~80の範囲で加熱するのが、電池の特性劣化を防止する点で好ましい。また、上記電解質組成物の加熱時間は加熱温度に応じて適宜選択され、例えば、60で加熱する場合は、10~20分間加熱するのが好ましい。

【0017】

本発明のポリマー電池用電解質に用いる電解質組成物は、ホスファゼン化合物を含む。該ホスファゼン化合物として、具体的には、上記式(I)で表される鎖状ホスファゼン化合物及び上記式(II)で表される環状ホスファゼン化合物が挙げられる。また、式(I)又は式(II)で表されるホスファゼン化合物の中でも、25(室温)において液体であるものが好ましい。該液状ホスファゼン化合物の25における粘度は、300mPa・s(300cP)以下が好ましく、20mPa・s(20cP)以下が更に好ましく、5mPa・s(5cP)以下が特に好ましい。なお、本発明において粘度は、粘度測定計[R型粘度計Model RE500-SL、東機産業(株)製]を用い、1rpm、2rpm、3rpm、5rpm、7rpm、10rpm、20rpm及び50rpmの各回転速度で120秒間づつ測定し、指示値が50~60%となった時の回転速度を分析条件とし、その際の粘度を測定することによって求めた。ホスファゼン化合物の25における粘度が300mPa・s(300cP)を超えると、支持塩が溶解し難くなり、電解質のイオン導電性が著しく低下し、特に氷点以下等の低温条件下での使用において性能不足となる。

30

【0018】

式(I)において、 R^1 、 R^2 及び R^3 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシル基、アシル基、アリール基等が挙げられ、これらの中でも、ホスファゼン化合物が低粘度となる点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。 $R^1 \sim R^3$ は、総て同一の種類置換基でもよく、それらの内の幾つかが異なる種類の置換基でもよい。ここで、上記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等や、メトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基等のアルコキシ置換アルコキシ基等が挙げられ、これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基及びメトキシエトキシエトキシ基が好ましく、低粘度・高誘電率の観点から、メトキシ基又はエトキシ基が特に好ましい。また、上記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等が挙げられ、上

40

50

記アシル基としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、バレリル基等が挙げられ、上記アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等が挙げられる。これら一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、該ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素が好適であり、フッ素が最も好ましく、次いで塩素が好ましい。一価の置換基中の水素元素がフッ素で置換されているものは、塩素で置換されているものに比べてポリマー電池のサイクル特性を向上させる効果が大きい傾向がある。

【0019】

式(1)において、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 で表される2価の連結基としては、例えば、 CH_2 基の他、酸素、硫黄、セレン、窒素、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト、ニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、及び、酸素、硫黄、セレン、窒素からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の連結基が好ましく、硫黄及び/又はセレンの元素を含む2価の連結基が特に好ましい。また、 Y^1 、 Y^2 及び Y^3 は、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素、又は単結合であってもよい。 $Y^1 \sim Y^3$ は総て同一種類でもよく、幾つかが互いに異なる種類でもよい。

10

【0020】

式(1)において、 X としては、有害性、環境等への配慮の観点から、炭素、ケイ素、窒素、リン、酸素及び硫黄からなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む置換基が好ましい。これらの置換基の内、下記式(IV)、式(V)又は式(VI)で表される構造を有する置換基が更に好ましい。

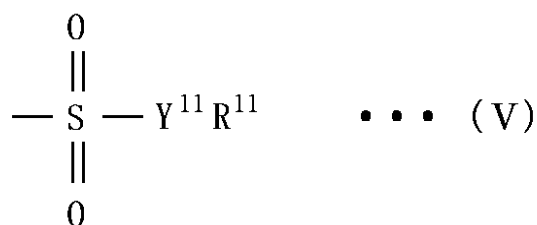
20

【化3】



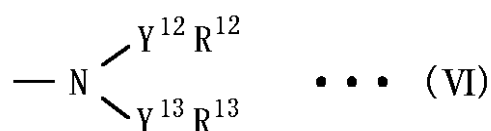
30

【化4】



40

【化5】



[式(IV)、式(V)及び式(VI)において、 $R^9 \sim R^{13}$ は、それぞれ独立に一価の置換基又は八

50

ロゲン元素を表し； $Y^9 \sim Y^{13}$ は、それぞれ独立に2価の連結基、2価の元素又は単結合を表し；Zは2価の基又は2価の元素を表す。]

【0021】

式(IV)、式(V)及び式(VI)において、 $R^9 \sim R^{13}$ としては、式(I)における $R^1 \sim R^3$ で述べたのと同様の一価の置換基又はハロゲン元素がいずれも好適に挙げられる。また、これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、幾つかが互いに異なる種類でもよい。式(IV)の R^9 と R^{10} とは、及び式(VI)の R^{12} と R^{13} とは、互いに結合して環を形成していてもよい。

【0022】

式(IV)、式(V)及び式(VI)において、 $Y^9 \sim Y^{13}$ で表される基としては、式(I)における $Y^1 \sim Y^3$ で述べたのと同様の2価の連結基又は2価の元素等が挙げられ、同様に、硫黄及び/又はセレンの元素を含む基である場合には、電解質の発火・引火の危険性が低減するため特に好ましい。これらは、同一置換基内において、それぞれ同一の種類でもよく、幾つかが互いに異なる種類でもよい。

10

【0023】

式(IV)において、Zとしては、例えば、 CH_2 基、CHR(Rは、アルキル基、アルコキシ基、フェニル基等を表す。以下同様。)基、NR基のほか、酸素、硫黄、セレン、ホウ素、アルミニウム、スカンジウム、ガリウム、イットリウム、インジウム、ランタン、タリウム、炭素、ケイ素、チタン、スズ、ゲルマニウム、ジルコニウム、鉛、リン、バナジウム、ヒ素、ニオブ、アンチモン、タンタル、ビスマス、クロム、モリブデン、テルル、ポロニウム、タングステン、鉄、コバルト及びニッケルからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基等が挙げられ、これらの中でも、 CH_2 基、CHR基、NR基の他、酸素、硫黄、セレンからなる群から選ばれる元素の少なくとも1種を含む2価の基が好ましい。特に、硫黄及び/又はセレンの元素を含む2価の基の場合には、電解質の発火・引火の危険性が低減するため好ましい。また、Zは、酸素、硫黄、セレン等の2価の元素であってもよい。

20

【0024】

これら置換基としては、特に効果的に発火・引火の危険性を低減し得る点で、式(IV)で表されるようなリンを含む置換基が特に好ましい。また、置換基が式(V)で表されるような硫黄を含む置換基である場合には、電解質の小界面抵抗化の点で特に好ましい。

30

【0025】

式(II)において、 R^4 としては、一価の置換基又はハロゲン元素であれば特に制限はない。一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、カルボキシ基、アシル基、アリアル基等が挙げられ、これらの中でも、ホスファゼン化合物が低粘度となる点で、アルコキシ基が好ましい。一方、ハロゲン元素としては、例えば、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられる。ここで、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、プロポキシ基、フェノキシ基等が挙げられ、これらの中でも、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基、フェノキシ基が特に好ましい。これら一価の置換基中の水素元素は、ハロゲン元素で置換されているのが好ましく、ハロゲン元素としては、フッ素、塩素、臭素等が好適に挙げられ、フッ素原子で置換された置換基としては、例えば、トリフルオロエトキシ基が挙げられる。

40

【0026】

式(I)、(II)、(IV)~(VI)における $R^1 \sim R^4$ 、 $R^9 \sim R^{13}$ 、 $Y^1 \sim Y^3$ 、 $Y^9 \sim Y^{13}$ 、Zを適宜選択することにより、より好適な粘度、添加・混合に適する溶解性等を有するホスファゼン化合物が得られる。これらホスファゼン化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0027】

上記式(II)のホスファゼン化合物の中でも、電解質の耐劣化性及び安全性を向上させる観点からは、下記式(VII)で表されるホスファゼン化合物が好ましい。

50



(式中、nは3～13を表す。)

【0028】

式(VII)において、nとしては、3～5が好ましく、3～4が更に好ましく、3が特に好ましい。nの値が小さい場合には沸点が低く、未重合のホスファゼン化合物が接炎時の着火防止特性を向上させる。一方、nの値が大きくなるにつれて、沸点が高くなるため、高温でも安定に使用することができる。上記性質を利用して目的とする性能を得るために、複数のホスファゼンを適時選択し、使用することも可能である。

【0029】

式(VII)におけるn値を適宜選択することにより、より好適な粘度、混合に適する溶解性等を有するホスファゼン化合物が得られる。これらのホスファゼン化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0030】

式(VII)で表されるホスファゼン化合物の粘度としては、20mPa・s以下であれば特に制限はないが、10mPa・s以下が好ましく、5mPa・s以下が更に好ましい。

【0031】

上記式(II)のホスファゼン化合物の中でも、電解質の耐劣化性及び安全性を向上させる観点からは、下記式(VIII)で表されるホスファゼン化合物も好ましい。



(式中、 R^{14} は夫々独立して一価の置換基又はフッ素を表し、全 R^{14} のうち少なくとも1つはフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であり、nは3～8を表す。但し、総ての R^{14} がフッ素であることはない。)

【0032】

上記式(II)のホスファゼン化合物を含有すれば、電解質に優れた自己消火性又は難燃性を付与して電解質の安全性を向上させることができるが、式(VIII)で表され、全 R^{14} のうち少なくとも1つがフッ素を含む一価の置換基であるホスファゼン化合物を含有すれば、電解質により優れた安全性を付与することが可能となる。更に、式(VIII)で表され、全 R^{14} のうち少なくとも1つがフッ素であるホスファゼン化合物を含有すれば、更に優れた安全性を付与することが可能となる。即ち、フッ素を含まないホスファゼン化合物に比べ、式(VIII)で表され、全 R^{14} のうち少なくとも1つがフッ素を含む一価の置換基又はフッ素であるホスファゼン化合物は、電解質をより燃え難くする効果があり、電解質に対し更に優れた安全性を付与することができる。

【0033】

式(VIII)における一価の置換基としては、アルコキシ基、アルキル基、アシル基、アール基及びカルボキシル基等が挙げられ、電解質の安全性の向上に特に優れる点で、アルコキシ基が好適である。ここで、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、ブトキシ基等の他、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基置換アルコキシ基等が挙げられ、電解質の安全性の向上に優れる点で、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基が特に好ましい。

【0034】

式(VIII)において、nとしては、電解質に優れた安全性を付与し得る点で、3～5が好ましく、3～4が更に好ましい。

【0035】

上記一価の置換基は、フッ素で置換されているのが好ましく、式(VIII)の R^{14} が一つもフッ素でない場合は、少なくとも一つの一価の置換基はフッ素含む。

【0036】

式(VIII)のホスファゼン化合物におけるフッ素の含有量としては、3～70質量%が好ましく、7～45質量%がより好ましい。フッ素の含有量が3～70質量%であれば、電解質に「優れた安全性」を特に好適に付与することができる。

10

20

30

40

50

【0037】

式(VIII)のホスファゼン化合物は、前述のフッ素以外にも塩素、臭素等のハロゲン元素を含んでいてもよい。但し、フッ素が最も好ましく、次いで塩素が好ましい。フッ素を含むものは、塩素を含むものに比べてポリマー電池のサイクル特性を向上させる効果が大きい傾向がある。

【0038】

式(VIII)における R^{14} 及び n 値を適宜選択することにより、より好適な安全性、粘度、混合に適する溶解性等を有するホスファゼン化合物が得られる。これらのホスファゼン化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0039】

式(VIII)のホスファゼン化合物の粘度としては、 $20\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下であれば特に制限はないが、 $10\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましく、 $5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下がより好ましい。

【0040】

本発明のポリマー電池用電解質に用いる電解質組成物において、上記ホスファゼン化合物の含有量は、電解質の安全性を向上させる観点から、3~20質量%が好ましく、8~20質量%が更に好ましい。また、本発明のポリマー電池用電解質においては、電解質の液漏れを防止する観点から、電解質組成物の8~15質量%に相当する量のホスファゼン化合物が重合しているのが好ましい。

【0041】

本発明のポリマー電池用電解質に用いる電解質組成物は、テトラアルキルチウラムジスルフィド類を含む。該テトラアルキルチウラムジスルフィド類として、具体的には、上記式(III)で表される化合物が好ましい。ここで、式(III)の R^5 、 R^6 、 R^7 及び R^8 における、炭素数1~4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、 sec -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基等が挙げられる。これらアルキル基の中でも、ポリマー化反応を促進する観点から、メチル基及びエチル基が好ましい。上記テトラアルキルチウラムジスルフィド類は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】

本発明のポリマー電池用電解質に用いる電解質組成物において、上記テトラアルキルチウラムジスルフィド類の含有量は、電池特性への悪影響を防止する観点から、1~3質量%が好ましく、1~1.5質量%が更に好ましい。

【0043】

上記電解質組成物において、テトラアルキルチウラムジスルフィド類はラジカル重合開始剤として機能し、上記ホスファゼン化合物にラジカルを生成させ、ホスファゼン化合物のラジカル重合を開始させる。例えば、式(II)の環状ホスファゼン化合物と式(III)のテトラアルキルチウラムジスルフィド類を例にとると、以下のようにして、ホスファゼン化合物のラジカル重合が進行する。

10

20

30

に配合するのが好ましい。

【0046】

本発明のポリマー電池用電解質にかかわる電解質組成物は、上記ホスファゼン化合物、テトラアルキルチウラムジスルフィド類及び支持塩の他に、非プロトン性有機溶媒等を含む。該非プロトン性有機溶媒としては、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジフェニルカーボネート、エチルメチルカーボネート(EMC)、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、 γ -バレロラクトン、メチルフォルメート(MF)等のエステル類、1,2-ジメトキシエタン(DME)、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル類が好適に挙げられる。これらの中でも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びメチルフォルメートが好ましい。なお、環状のエステル類は、比誘電率が高く支持塩の溶解性に優れる点で好適であり、一方、鎖状のエステル類及び鎖状のエーテル類は、低粘度であるため、電池への充填が容易である点で好適である。上記非プロトン性有機溶媒は、負極と反応することなく、更には容易に電解質のイオン導電性を向上させることができる。上記非プロトン性有機溶媒は、25°Cにおける粘度が10mPa・s(10cP)以下であるのが好ましく、5mPa・s(5cP)以下であるのが更に好ましい。これら非プロトン性有機溶媒は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。ここで、電解質組成物に非プロトン性有機溶媒を含む場合、該非プロトン性有機溶媒の組成は、電解質の電気伝導度が5mS/cm以上になるように配合するのが好ましい。

【0047】

<ポリマー電池>

次に、本発明のポリマー電池を詳細に説明する。本発明のポリマー電池は、上述のポリマー電池用電解質と、正極と、負極とを備え、必要に応じてポリマー電池の技術分野で通常使用されている他の部材を備える。本発明のポリマー電池は、液漏れの心配がなく、発火・引火の危険性が低く、更には設計の自由度が高い。

【0048】

本発明のポリマー電池の正極活物質としては、特に制限はなく、公知の正極活物質から適宜選択して使用できる。該正極活物質として、具体的には、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 MnO_2 、 MnO_3 等の金属酸化物、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiFeO_2$ 及び $LiFePO_4$ 等のリチウム含有複合酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 等の金属硫化物、ポリアニリン等の導電性ポリマー等が好適に挙げられる。上記リチウム含有複合酸化物は、Fe、Mn、Co及びNiからなる群から選択される2種又は3種の遷移金属を含む複合酸化物であってもよく、この場合、該複合酸化物は、 $LiFe_xCo_yNi_{(1-x-y)}O_2$ (式中、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < x + y < 1$)、あるいは $LiMn_xFe_yO_{2-x-y}$ 等で表される。これらの中でも、高容量で安全性が高く、更には電解質組成物の濡れ性に優れる点で、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ が特に好適である。これら正極活物質は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0049】

本発明のポリマー電池の負極活物質としては、リチウム金属自体、リチウムとAl、In、Pb又はZn等との合金、リチウムをドーブした黒鉛等の炭素材料等が好適に挙げられ、これらの中でも安全性がより高い点で、黒鉛等の炭素材料が好ましく、黒鉛が特に好ましい。ここで、黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛、メソフェーズカーボンマイクロピーズ(MCMB)等、広くは易黒鉛化カーボンや難黒鉛化カーボンが挙げられる。これら負極活物質は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0050】

上記正極及び負極には、必要に応じて導電剤、結着剤を混合することができ、導電剤としてはアセチレンブラック等が挙げられ、結着剤としてはポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、スチレン・ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)等が挙げられる。これらの添加剤は、従来と同様の配

合割合で用いることができる。

【0051】

また、上記正極及び負極の形状としては、特に制限はなく、電極として公知の形状の中から適宜選択することができる。例えば、シート状、円柱形状、板状形状、スパイラル形状等が挙げられる。

【0052】

本発明のポリマー電池に使用する他の部材としては、正負極間に、両極の接触による電流の短絡を防止する役割で介在させるセパレーターが挙げられる。セパレーターの材質としては、両極の接触を確実に防止し得、且つ電解質組成物を通したり含んだりできる材料、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等の合成樹脂製の不織布、薄層フィルム等が好適に挙げられる。これらの中でも、厚さ20~50 μ m程度のポリプロピレン又はポリエチレン製の微孔性フィルム、セルロース系、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート等のフィルムが特に好適である。本発明では、上述のセパレーターの他にも、通常ポリマー電池に使用されている公知の各部材が好適に使用できる。

【0053】

以上に説明した本発明のポリマー電池の形態としては、特に制限はなく、コインタイプ、ボタンタイプ、ペーパータイプ、角型又はスパイラル構造の円筒型電池等、種々の公知の形態が好適に挙げられる。ボタンタイプの場合は、シート状の正極及び負極を作製し、セパレーターを介して正負極を対座させ、上記電解質組成物を注入して封口し、加熱してポリマー電池を作製することができる。また、スパイラル構造の場合は、例えば、シート状の正極を作製して集電体を挟み、これに、シート状の負極を重ね合わせて巻き上げ、上記電解質組成物を注入して封口し、加熱してポリマー電池を作製することができる。

【0054】

以下に、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明は下記の実施例に何ら限定されるものではない。

【実施例】

【0055】

(実施例1)

1M(mol/L)のLiPF₆を含むエチレンカーボネート(EC)/ジメチルカーボネート(DMC)混合溶液(体積比=1/2)86質量部に対して、ホスファゼン化合物A[式(II)において、nが3であって、6つのR⁴のうち2つがエトキシ基(CH₃CH₂O-)、4つがフッ素である環状ホスファゼン化合物、25における粘度:1.2mPa·s]12質量部と、テトラアルキルチウラムジスルフィドZ[式(III)において、R⁵~R⁹がメチル基である化合物]2質量部とを添加して電解質組成物を調製し、該電解質組成物を加熱してなるポリマー電池用電解質の安全性を下記の方法で評価した。

【0056】

(1)電解質の安全性

UL(アンダーライティングラボラトリー)規格のUL94HB法をアレンジした方法で、大気環境下において着火した炎の燃焼挙動からポリマー電池用電解質の安全性を評価した。その際、着火性、燃焼性、炭化物の生成、二次着火時の現象についても観察した。具体的には、UL試験基準に基づき、不燃性石英ファイバーに上記電解質組成物1.0mLを染み込ませ60で20分間加熱してポリマー電池用電解質を形成し、127mm×12.7mmの試験片を作製して行った。ここで、試験炎が試験片に着火しない場合(燃焼長:0mm)を「不燃性」、着火した炎が25mmラインまで到達せず且つ落下物にも着火が認められない場合を「難燃性」、着火した炎が25~100mmラインで消火し且つ落下物にも着火が認められない場合を「自己消火性」、着火した炎が100mmラインを超えた場合を「燃焼性」と評価した。

【0057】

10

20

30

40

50

次に、 LiCoO_2 (正極活物質) 10質量部に対して、アセチレンブラック (導電剤) 10質量部と、ポリテトラフルオロエチレン (結着剤) 10質量部とを添加し、有機溶媒 (酢酸エチルとエタノールとの50/50体積%混合溶媒) で混練した後、ロール圧延により厚さ100 μm 、幅40mmの正極シートを作製した。また、負極には厚さ150 μm の黒鉛製のシートを使用した。上記正極シートに、厚さ25 μm のセパレーター (微孔性フィルム: ポリプロピレン製) を介して、黒鉛製シートを重ね合わせて巻き上げ、円筒型電極 (正極長さ: 約260mm) を作製した。該円筒型電極に上記電解質組成物を注入し封口してリチウムイオン電池を作製し、該電池を60 $^\circ\text{C}$ で20分間加熱して単三型ポリマー電池 (ポリマーゲル電池) を作製した。得られたポリマー電池に対して、下記の方法で電池容量を測定し、更に液漏れ試験を行った。結果を表1に示す。

10

【0058】

(2) 電池容量

(2-1) 充放電サイクル性能の評価

25 $^\circ\text{C}$ の大気下、上限電圧4.3V、下限電圧3.0V、放電電流100mA、充電電流50mAの条件で、50サイクルまで充放電を繰り返し、初期の充放電容量と50サイクル後の充放電容量を測定した。なお、合計3本の電池について測定を行い、平均値をとった。

【0059】

(2-2) 低温放電容量の測定

得られた電池を常温(25 $^\circ\text{C}$)で充電した後、低温(-20 $^\circ\text{C}$)で放電し、低温における放電容量を測定した。合計3本の電池について測定を行い、平均値をとった。

20

【0060】

(2-3) 高温保存特性の評価

得られた電池を80 $^\circ\text{C}$ にて10日間保存した後、常温(25 $^\circ\text{C}$)にて放電容量を測定した。合計3本の電池について測定を行い、平均値をとった。

【0061】

(3) 液漏れ試験

完成した電池にピンホールを開け、該ピンホールから液が漏れるか否かを判断した。

【0062】

(比較例1)

1Mの LiPF_6 を含むEC/DMC混合溶液(体積比=1/2)88質量部に対して、ホスファゼン化合物A 12質量部を添加して電解質組成物を調製し、該電解質組成物の安全性を実施例1と同様にして評価した。但し、安全性の評価で用いた試験片は、127mm \times 12.7mmの不燃性石英ファイバーに上記電解質組成物1.0mLを染み込ませて作製した。

30

【0063】

また、実施例1と同様に円筒型電極を作製し、該円筒型電極に上記電解質組成物を注入して封口し、単三型リチウムイオン電池を作製した。得られた電池に対して、実施例1と同様にして電池容量を測定し、更に液漏れ試験を行った。結果を表1に示す。

【0064】

(実施例2)

実施例1と同じ電解質組成物1.0mLを不燃性石英ファイバーに染み込ませ90 $^\circ\text{C}$ で10分間加熱してポリマー電池用電解質を形成し、127mm \times 12.7mmの試験片を作製する以外は、実施例1と同様にしてポリマー電池用電解質の安全性を評価した。

40

【0065】

また、実施例1と同様にして円筒型電極に電解質組成物を注入して封口した後、90 $^\circ\text{C}$ で10分間加熱して単三型ポリマー電池を作製した。得られた電池に対して、実施例1と同様にして電池容量を測定し、更に液漏れ試験を行った。また、結果を表1に示す。

【0066】

【表 1】

		実施例 1	比較例 1	実施例 2
テトラアルキルチウラム ジスルフィド含有量	質量%	2	0	2
加熱温度	°C	60	加熱なし	90
電解質の安全性		不燃性	不燃性	不燃性
初期充放電容量	mAh/g	137	139	120
50 サイクル後の 充放電容量	mAh/g	136	137	84
低温放電容量	mAh/g	112	118	61
高温保存後の 放電容量	mAh/g	124	125	108
液漏れ試験		漏れ無し	漏れ有り	漏れ無し

10

【0067】

表 1 の結果から、実施例のポリマー電池は、液漏れがなく、安全性が高いことが分かる。また、60 程度の比較的低温の加熱で電解質組成物中のホスファゼン化合物が十分に重合して液漏れのないポリマー電池用電解質が形成されることが分かる。

20

フロントページの続き

F ターム(参考) 5H024 AA01 AA02 AA07 AA09 AA12 EE09 FF21 HH01
5H029 AJ12 AJ14 AK01 AK02 AK03 AK05 AK16 AK18 AL06 AL07
AL12 AL18 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 CJ02 HJ01 HJ02