

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4030142号

(P4030142)

(45) 発行日 平成20年1月9日(2008.1.9)

(24) 登録日 平成19年10月26日(2007.10.26)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/36 (2006.01)

H O 1 M 10/00 1 1 O

C O 8 J 9/00 (2006.01)

H O 1 M 10/00 1 O 3

C O 8 J 9/00 C E S

請求項の数 1 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-343721	(73) 特許権者	303046314
(22) 出願日	平成8年12月24日(1996.12.24)		旭化成ケミカルズ株式会社
(65) 公開番号	特開平10-189049		東京都千代田区有楽町一丁目1番2号
(43) 公開日	平成10年7月21日(1998.7.21)	(73) 特許権者	000001889
審査請求日	平成15年7月31日(2003.7.31)		三洋電機株式会社
			大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号
		(74) 代理人	100108693
			弁理士 鳴井 義夫
		(74) 代理人	100068238
			弁理士 清水 猛
		(74) 代理人	100095902
			弁理士 伊藤 穰
		(74) 代理人	100103436
			弁理士 武井 英夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン電池用薄膜状電解質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

イオン移動媒体に微多孔膜が用いられたリチウムイオン電池用薄膜状電解質の製造方法であって、上記微多孔膜がポリオレフィン樹脂からなり、膜厚10～60μm、平均孔径0.1～0.6μm、気孔率75～90%で、表面の開口率が50～90%、縦方向の引張破断強度が130kgf/cm²以上であり、上記微多孔膜にリチウム塩の電解液が含まれ、その電解液の溶媒が一部蒸発されて不動化されることを特徴とするリチウムイオン電池用薄膜状電解質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオレフィン樹脂製微多孔膜を用いたリチウムイオン電池用薄膜状電解質に関する。

【0002】

【従来の技術】

イオン移動媒体が固体電解質である固体電池は、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、薄膜化や積層体化、パッケージの簡略化、軽量化が期待されている。

特にイオン伝導性高分子を用いた高分子固体電解質は、加工柔軟性を有するため電極との積層構造体形成、電極のイオン吸蔵放出による体積変化に追従した界面保持ができるなど

好ましい性質を有しており、高分子固体電解質を用いたりチウムイオン電池は高いエネルギー密度を有しているために将来の電気自動車用の電池として期待されている。

【 0 0 0 3 】

このような高分子固体電解質は、通常は、高分子中に電解質が均一固溶した形態をとり、ドライ系高分子固体電解質として知られているが、そのイオン伝導度は電解液に比較して著しく低く、これを用いて構成した電池は充放電電流密度が限定され、電池抵抗が高いなどの課題を有しており、高いエネルギー密度を達成することができなかった。

【 0 0 0 4 】

最近、携帯電話やパソコン等に高エネルギー密度の電池が要求され、これに対応する電池としてリチウムイオン電池が開発され、工業化されている。

10

上記リチウムイオン電池は、正極及び負極の電極間のイオン移動媒体として、貫通孔をもつ多孔質の高分子樹脂フィルムのセパレーターに電解液が含浸されたものが用いられており、セパレーターに含浸された電解液の漏出を防ぐため、電池構造全体を重厚な金属容器でパッケージされたものが製品化されている。

【 0 0 0 5 】

また、ポリオレフィン樹脂製微多孔膜は、引張強度が強いために薄膜化が可能であり、固体電解質の素材として検討されている。例えば、特開平 3 - 9 5 8 7 1 号公報、特開平 4 - 2 0 4 5 2 2 号公報、特開平 5 - 2 1 7 4 1 6 号公報等で検討されているが、ポリオレフィン樹脂製微多孔膜は電解液と親和性が乏しいため、電解液の含浸性が悪く、界面活性剤の添加が必要であったり、ポリオレフィン樹脂製微多孔膜のイオン伝導性の悪さに妨げられて、電解液の性能を活かすことができなかった。

20

【 0 0 0 6 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、ポリオレフィン樹脂製微多孔膜を用いて、強度が強く、高いイオン伝導性を有しながら、電解液の漏出がなく、信頼性、加工性、柔軟性に優れたリチウムイオン電池用薄膜状電解質を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、上記問題点を解決するために鋭意検討した結果、ポリオレフィン樹脂製微多孔膜の気孔率を大きくして、表面の開口率を大きくすることにより、電解液の含浸性を良くするとともに、ポリオレフィン樹脂の特性である延伸による強度を活かすことによって、高強度で電解液の含浸性が良く、高いイオン伝導性を有するリチウムイオン電池用薄膜電解質が得られることを突き止め、本発明に到達した。

30

【 0 0 0 8 】

すなわち、本発明は、イオン移動媒体に微多孔膜が用いられたリチウムイオン電池用薄膜状電解質の製造方法であって、上記微多孔膜がポリオレフィン樹脂からなり、膜厚 1 0 ~ 6 0 μm 、平均孔径 0 . 1 ~ 0 . 6 μm 、気孔率 7 5 ~ 9 0 % で、表面の開口率が 5 0 ~ 9 0 %、縦方向の引張破断強度が 1 3 0 kgf/cm^2 以上であり、上記微多孔膜にリチウム塩の電解液が含浸され、その電解液の溶媒が一部蒸発されて不動化されることを特徴とするリチウムイオン電池用薄膜状電解質の製造方法、である。

40

【 0 0 0 9 】

本発明において固体電解質の素材として用いるポリオレフィン樹脂製微多孔膜とは、ポリエチレン樹脂またはポリプロピレン樹脂を主体とした微多孔膜で、特にポリエチレン樹脂が加工性と物性のバランスが良く好ましい。

ポリエチレン樹脂は、エチレンのホモポリマーでも、プロピレン、ブテン、ヘキセン等との共重合であってもよい。また、ポリエチレン樹脂の特性を妨げない限り、他の樹脂とブレンドされたり、安定剤や充填剤等が加えられていてもよい。

【 0 0 1 0 】

ポリエチレン樹脂の分子量は、加工性と物性の関係で、重量平均分子量で 2 0 万以上、2 0 0 万以下が好ましい。

50

本発明に用いられるポリオレフィン樹脂製微多孔膜は、膜厚 $10 \sim 60 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 50 \mu\text{m}$ である。膜厚が $10 \mu\text{m}$ 未満では強度が十分でなく、薄膜状電解質として実用性に供しえない。また、膜厚が $60 \mu\text{m}$ を超えるとイオン伝導性が悪くなり好ましくない。

【0011】

本発明に用いられるポリオレフィン樹脂製微多孔膜は、膜の平均孔径が $0.1 \sim 0.6 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}$ である。孔径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満では電解液の含浸性が悪く、イオン伝導性が劣る。また、 $0.6 \mu\text{m}$ を超えると電解液が漏出する惧れがある。気孔率は $75 \sim 90\%$ 、好ましくは $80 \sim 85\%$ である。気孔率が 75% 未満では電解液を十分含浸させても高いイオン伝導度を持つ電解質は得られない。気孔率が 90% を超えると膜の強度が低下し、薄膜状電解質としての実用に供し得ない。

10

【0012】

膜表面の開口率は、電解液の含浸性に大きく影響し、開口率の範囲は $50 \sim 90\%$ が好ましい。開口率が 50% 未満では例えば気孔率が高くても電解液の含浸性は悪くなり、 90% を超えると膜の強度が低下して、薄膜状電解質として実用に供し得ない。

膜の縦方向の引張破断強度は、電池の組立時の作業性に影響し、引張破断強度は 130 kgf/cm^2 以上、好ましくは 200 kgf/cm^2 以上、さらに好ましくは 300 kgf/cm^2 以上である。引張破断強度が 130 kgf/cm^2 未満では電池組立時に膜が破れたりする惧れがあり、加工性に劣る。

【0013】

本発明に使用されるイオン伝導性の電解質としては、高エネルギー密度を達成するためにリチウム塩が好ましく、この例として、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ などのフルオロアルキルスルホン酸リチウム塩、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 等のスルホニルイミドリチウム塩、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 等の電解質化合物を挙げることができる。

20

【0014】

これらの電解質化合物を溶解する溶媒としては、水、アルコール等、化学的に安定で電解質化合物を溶解するものであればよいが、特にリチウム電池のように非水系電解液として利用する場合には、エチレンカーボネイト、プロピレンカーボネイト、ジメチルカーボネイト、ジエチルカーボネイト、メチルエチルカーボネイト等のカーボネイト化合物、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジグライム、テトラグライム、オリゴエチレンオキシド等のエーテル化合物、ブチロラクトン、プロピロラクトン等のラクトン化合物、アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物等を挙げることができる。

30

【0015】

本発明のリチウム電池用薄膜状電解質は、電解液、即ち前記の電解質化合物を前記の溶媒に溶解した溶液が、連続孔からなる薄膜状微多孔膜に充填されている。充填の方法は、薄膜状微多孔膜を電解液に室温または加熱下で含浸させるだけでよく、必要により減圧にして空孔内の空気を排除するとよい。

本発明でいう不動化とは、流動性がなく、電解液が漏出しない状態をいい、例えば、電解液の溶媒が一部蒸発し、又は溶媒に可溶な高分子樹脂が添加されていたり、また電解液の充填された薄膜が他の薄膜により積層被覆され、表面の開口が閉じている状態などが挙げられる。

40

【0016】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明は、この実施例に限定されるものではない。

なお、物性は以下の方法で測定した。

1) 膜厚：ダイヤルゲージによる読み取り(最小目盛り： $1 \mu\text{m}$)。

【0017】

2) 気孔率(%)： $(\text{空孔容積} / \text{微多孔膜容積}) \times 100$

50

空孔容積 = 含水重量 - 絶乾重量

3) 平均孔径 (μm) : ASTM F 316 - 86 により測定。

4) 引張破断強度 (kgf/cm^2) : JIS Z 1702 により測定。

5) 表面の開口率 : 5000 倍の SEM 写真より画像解析で測定した。

【0018】

6) イオン伝導度 : 薄膜状電解質を金属電極で挟み込むことで電気化学セルを構成し、電極間に交流を印加して抵抗成分を測定する交流インピーダンス法を用いて行い、コールコールプロットの実数インピーダンス切片から計算した。

【0019】

【実施例 1】

日本シリカ工業 (株) の商品名 NIP SIL LP 20、3 重量% にフタル酸ビス (2 - エチルヘキシル) (以下 DOP と称す) 56、7 重量% をヘンシェルミキサーで混合し、次いで重量平均分子量 28 万の高密度ポリエチレン 13、8 重量%、重量平均分子量 330 万の高密度ポリエチレン 9、2 重量% を加えて更に混合造粒を行った。

【0020】

次いで、この造粒物を二軸押出機で T ダイスを用いて樹脂温度 200 でシートを押し出し、加熱ロールで圧延して 100 μm のフィルムを得た。

このフィルムを塩化メチレンで DOP を抽出し乾燥した後、苛性ソーダ水溶液でシリカを抽出し、水洗し、乾燥して原反フィルムを得た。

この原反フィルムを 110 でロールで 2.9 倍に延伸した後、テンターで横に 2.5 倍延伸を行って微多孔膜を得た。

【0021】

得られた微多孔膜は、膜厚 28 μm 、気孔率 81%、平均孔径 0.24 μm 、表面の開口率は約 63% で、縦方向の引張破断強度は 320 kgf/cm^2 であり、気孔率が高いので柔軟な膜であった。

上記微多孔膜を、LiBF₄ のエチレンカーボネイト/プロピレンカーボネイト/-ブチロラクトンの 1:1:2 混合溶媒の 1 mol/リットル溶液に浸しておき、減圧下で含浸させた。含浸後、アルゴン気流下で一夜風乾した。

【0022】

次に、LiBF₄ 溶液を含浸した上記微多孔膜よりなる薄膜状電解質を、2 枚のステンレスシートで挟み込み、EG & G 社製の商品名、389 型インピーダンスメーターを用い、2 枚のステンレスシートを電極としてインピーダンス測定を行った。室温におけるイオン伝導度は $2.3 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ であった。

【0023】

【実施例 2】

実施例 1 で得られた原反フィルムを用いて、縦方向に 2.8 倍、横方向に 1.7 倍延伸したところ、膜厚 40 μm 、気孔率 76%、平均孔径 0.20 μm 、表面の開口率 52%、縦方向の引張破断強度が 550 kgf/cm^2 の微多孔膜が得られた。

【0024】

実施例 1 と同様に薄膜電解質を作成してインピーダンスを測定したところ、 $1.2 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ であった。

【0025】

【実施例 3】

実施例 1 で得られた微多孔膜を、LiBF₄ のエチレンカーボネイト/プロピレンカーボネイト/-ブチロラクトンの 1:1:2 混合溶媒の 1 mol/リットル溶液に浸しておき、減圧下で含浸させた。含浸されなかった過剰の溶液は拭き取って除去した。

【0026】

一方、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (ヘキサフルオロプロピレン 1.4 重量%) 粉末 1 g を、LiBF₄ のエチレンカーボネイト/プロピレンカーボネイト/-ブチロラクトンの 1:1:2 混合溶媒の 1 mol/リットル溶液 1 g とアセト

10

20

30

40

50

ン 10 ミリリットルの混合溶液に溶解し、ステンレスシート上にキャストしてアルゴン気流下で一夜風乾し、2組のフィルムを作成した。

【0027】

次に、 LiBF_4 溶液を含浸した上記微多孔膜を、ステンレスシートごと2枚の共重合体フィルムで挟み込み、薄膜状電解質を作成した。薄膜状電解質の膜厚は $48\text{ }\mu\text{m}$ であった。実施例1と同様にして、2枚のステンレスシートを電極としてインピーダンス測定を行った結果、室温におけるイオン伝導度は $2.6 \times 10^{-3}\text{ S/cm}$ であった。

【0028】

【比較例1】

実施例1で得られた原反フィルムを用いて、縦方向に2.4倍、横方向に1.4倍延伸したところ、膜厚 $55\text{ }\mu\text{m}$ 、気孔率59%、平均孔径 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 、表面の開口率40%、縦方向の引張破断強度が 420 kgf/cm^2 の微多孔膜が得られた。

【0029】

実施例1と同様に薄膜電解質を作成してインピーダンスを測定したところ、 $4.5 \times 10^{-5}\text{ S/cm}$ であり、実施例に比較して低いイオン伝導度となった。

【0030】

【発明の効果】

本発明のリチウムイオン電池用薄膜状電解質は、従来のものと比較して、高いイオン伝導度を有し、電解液の漏出がなく、高い機械的強度を有し、電極との接触効率が高く、柔軟性、加工性に優れている。

本発明のリチウムイオン電池用薄膜状電解質をイオン移動媒体に用いたリチウムイオン電池は、自動車用の電池等に使用可能である。

10

20

フロントページの続き

- (72)発明者 濱中 克彦
滋賀県守山市小島町5 1 5 番地 旭化成工業株式会社内
- (72)発明者 横山 高幸
静岡県富士市鮫島2 番地の1 旭化成工業株式会社内

審査官 松岡 徹

- (56)参考文献 特開平0 4 - 2 0 4 5 2 2 (J P , A)
特開平0 1 - 1 5 8 0 5 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 10/40
H01M 2/14- 2/18
H01M 6/00- 6/22