

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7575696号
(P7575696)

(45)発行日 令和6年10月30日(2024.10.30)

(24)登録日 令和6年10月22日(2024.10.22)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 27/16 (2006.01)	C 0 8 L 27/16
C 0 8 K 3/00 (2018.01)	C 0 8 K 3/00
C 0 8 K 5/00 (2006.01)	C 0 8 K 5/00
C 0 8 F 214/22 (2006.01)	C 0 8 F 214/22
H 0 1 M 10/0565(2010.01)	H 0 1 M 10/0565

請求項の数 9 (全20頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-518123(P2022-518123)
 (86)(22)出願日 令和3年4月28日(2021.4.28)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2021/017013
 (87)国際公開番号 WO2021/221112
 (87)国際公開日 令和3年11月4日(2021.11.4)
 審査請求日 令和4年10月20日(2022.10.20)
 (31)優先権主張番号 特願2020-81426(P2020-81426)
 (32)優先日 令和2年5月1日(2020.5.1)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
 日本国(JP)

(73)特許権者 000002853
 ダイキン工業株式会社
 大阪府大阪市北区梅田一丁目13番1号
 大阪梅田ツインタワーズ・サウス
 (74)代理人 110001531
 弁理士法人タス・マイスター
 (72)発明者 谷 明範
 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
 (72)発明者 寺田 純平
 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内
 (72)発明者 山田 貴哉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合体、ポリマー電解質、電気化学デバイス、ポリマー系固体電池及びアクチュエーター

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

テトラフルオロエチレン(TFE)単位及びビニリデンフルオライド(VdF)単位を有する含フッ素共重合体、並びに、アルカリ金属塩を含む複合体からなるポリマー電解質であって、

前記含フッ素共重合体のVdF単位の含有量は、全単量体単位に対して、60.0モル%以上95.0モル%以下であり、TFE単位の含有量は、全単量体単位に対して、5.0モル%以上40.0モル%以下であり、

揮発成分量が複合体全体に対して0.1質量%以下であることを特徴とする複合体からなることを特徴とするポリマー電解質。

【請求項2】

含フッ素共重合体は、さらにヘキサフルオロプロピレン(HFP)単位を0.1~10モル%含有する請求項1記載のポリマー電解質。

【請求項3】

含フッ素共重合体は、TFE単位及びVdF単位のみからなる請求項1記載のポリマー電解質。

【請求項4】

アルカリ金属塩は、LiPF₆、LiBF₄、LiTFSI、LiFSI、LiPO₂F₂、及びLiBOBから選択される少なくとも一種のリチウム塩であり、前記アルカリ金属塩の含有量は、含フッ素共重合体に対して0.1~90質量%である請求項1~3のいずれ

れか 1 項に記載のポリマー電解質。

【請求項 5】

さらに、有機カチオンとして 1 - ブチル - 3 - メチルイミダゾリウム (BMI) カチオン、又は、N - メチル - N - ブチル - ピロリジウム (Pyr14) カチオン、アニオンとして BF_4 アニオン、又は、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (TFSI) アニオンを組み合わせたものから選択される少なくとも一種のイオン液体を含み、前記イオン液体の含有量は、含フッ素共重合体に対して 1.0 ~ 500 質量%である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポリマー電解質。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー電解質を備えることを特徴とする電気化学デバイス。

10

【請求項 7】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー電解質を備えることを特徴とするポリマー系固体電池。

【請求項 8】

リチウムイオン二次電池である請求項 7 記載のポリマー系固体電池。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のポリマー電解質を備えることを特徴とするアクチュエーター。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本開示は、複合体、ポリマー電解質、電気化学デバイス、ポリマー系固体電池及びアクチュエーターに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、非水電解液に匹敵する高いイオン伝導性を示す固体電解質が開発され、全固体電池の実用化に向けた開発が加速している。

【0003】

特許文献 1 には、ビニリデンフルオライドから誘導される繰り返し単位 35 ~ 99 モル%、テトラフルオロエチレンから誘導される繰り返し単位 1 ~ 50 モル%、これらと共重合し得る単量体 0 ~ 20 モル%からなり、融点が 80 °C 以上、結晶化度が 20 ~ 80 % であるビニリデン系共重合体に非水電解質を含浸させたポリマー電解質が開示されている。

30

【0004】

特許文献 2 には、テトラフルオロエチレンを 1 ~ 15 質量% 共重合させたフッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン共重合体およびリチウム塩を溶解し得る有機溶媒を含有してなる組成物を開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第 1999/028916 号

【文献】特開 2001 - 35534 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本開示は、耐酸化性、難燃性に優れ、電解質として好適に使用することができる複合体、及び、上記複合体を使用した各種電気化学デバイスを提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

50

本開示は、テトラフルオロエチレン（TFE）単位及びビニリデンフルオライド（VdF）単位を有する含フッ素共重合体、並びに、アルカリ金属塩を含む複合体からなるポリマー電解質であって、

上記含フッ素共重合体のVdF単位の含有量は、全単量体単位に対して、60.0モル%以上95.0モル%以下であり、TFE単位の含有量は、全単量体単位に対して、5.0モル%以上40.0モル%以下であり、

揮発分量が複合体全体に対して0.1質量%以下であることを特徴とする複合体からなることを特徴とするポリマー電解質に関する。

上記含フッ素共重合体は、さらにヘキサフルオロプロピレン（HFP）単位を0.1～10モル%含有することが好ましい。

【0008】

上記アルカリ金属塩は、LiPF₆、LiBF₄、LiTFSI、LiFSI、LiPO₂F₂、及び、LiBOBから選択される少なくとも一種のリチウム塩であり、

上記アルカリ金属塩の含有量は、含フッ素共重合体に対して0.1～90質量%であることが好ましい。

【0009】

上記複合体は、さらに、有機カチオンとして1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム（BMI）カチオン、又は、N-メチル-N-ブチルピロリジウム（Pyr14）カチオン、アニオンとしてBF₄アニオン、又は、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（TFSI）アニオンを組み合わせたものから選択される少なくとも一種のイオン液体を含み、

上記イオン液体の含有量は、含フッ素共重合体に対して1.0～500質量%であることが好ましい。

【0010】

本開示は、上述の複合体からなることを特徴とするポリマー電解質でもある。

本開示は、上述のポリマー電解質を備えることを特徴とする電気化学デバイスでもある。

本開示は、上述のポリマー電解質を備えることを特徴とするポリマー系固体電池でもある。

上記ポリマー系固体電池は、リチウムイオン二次電池であることが好ましい。

本開示は、上述のポリマー電解質を備えることを特徴とするアクチュエーターでもある。

【発明の効果】

【0011】

本開示の複合体は、耐酸化性、難燃性等に優れた共重合体組成物であるため、固体二次電池等の電気化学デバイスにおける電解質として好適に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】実施例1及び比較例1の耐酸化性試験のデータ。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本開示を詳細に説明する。

近年、固体電池の一種としてポリマー系固体電池の開発が行われてきた。上記ポリマー系固体電池は、通常、ポリマー、電解質、添加剤、可塑剤、電解液等からなるポリマー電解質を備えたものであり、漏液の危険性がないことから高い安全性を有するというメリットがある。

【0014】

上記ポリマー電解質に用いられるポリマーとして、含フッ素ポリマーの開発も行われてきた。含フッ素ポリマーは、耐酸化性、難燃性等に優れた成分であるため、発火しにくい、ロールトゥロール方式が適用できる等の利点を有する。本開示は、含フッ素ポリマーとしての性能を有し、かつ、安全性に優れた複合体を開発することを目的としたものである。

【0015】

本開示の複合体は、テトラフルオロエチレン（TFE）単位及びビニリデンフルオライド

10

20

30

40

50

(V d F) 単位を合計で 1 ~ 99 モル% 含有する含フッ素共重合体を含有し、揮発成分量を 0.1 質量% 以下とすることで、優れた耐酸化性、難燃性を併せ持つものである。特許文献 2 に記載のあるこれまでのポリマー系固体電池の電解質は、揮発性のある有機溶媒を膨潤させるため、多くの揮発成分を含み、安全性に問題があった。

以下、本開示の複合体について、詳細に説明する。

【0016】

本開示の複合体は、含フッ素共重合体、及び、アルカリ金属塩を含む複合体である。上記含フッ素共重合体は、テトラフルオロエチレン (T F E) 単位及びビニリデンフルオライド (V d F) 単位を含有し、上記 T F E 単位と上記 V d F 単位との合計含有量が 1 ~ 99 モル% である。上記合計含有量は、10 モル% 以上であることが好ましく、20 モル% 以上であることがより好ましい。

10

【0017】

含フッ素共重合体の V d F 単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは 60.0 モル% 以上であり、より好ましくは 65.0 モル% 以上であり、さらに好ましくは 70.0 モル% 以上であり、特に好ましくは 75.0 モル% 以上であり、好ましくは 95.0 モル% 以下であり、最も好ましくは 90.0 モル% 以下である。

【0018】

含フッ素共重合体の T F E 単位の含有量は、全単量体単位に対して、好ましくは 5.0 モル% 以上であり、より好ましくは 8.0 モル% 以上であり、特に好ましくは 10.0 モル% 以上であり、好ましくは 40.0 モル% 以下であり、より好ましくは 38.0 モル% 以下であり、特に好ましくは 35.0 モル% 以下である。

20

【0019】

本開示において、含フッ素共重合体の組成は、たとえば、 ^{19}F -NMR 測定により測定できる。

【0020】

上記含フッ素共重合体において、V d F 単位と T F E 単位とのモル比 (V d F 単位 / T F E 単位) が 60 / 40 ~ 90 / 10 であることが好ましい。モル比を上記範囲内とすることで、成膜加工が容易な含フッ素共重合体とすることができる。

【0021】

上記含フッ素共重合体は、他のフッ素化単量体単位をさらに含有してもよい。フッ素化単量体 (ただし、上述の T F E、V d F を除く) としては、フッ化ビニル、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン (C T F E)、フルオロアルキルビニルエーテル、ヘキサフルオロプロピレン (H F P)、(パーフルオロアルキル) エチレン、2, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンおよびトランス - 1, 3, 3, 3 - テトラフルオロプロペンからなる群より選択される少なくとも 1 種が好ましく、C T F E および H F P からなる群より選択される少なくとも 1 種がより好ましく、H F P が特に好ましい。

30

【0022】

これらのフッ素化単量体単位は、極性基を有していても有していなくてもよい。また、上記含フッ素共重合体は、非フッ素化単量体単位をさらに含有してもよい。

【0023】

含フッ素共重合体における V d F 単位と T F E 単位とのモル比 (V d F 単位 / T F E 単位) は、60 / 40 ~ 95 / 5 であることが好ましく、より好ましくは 60 / 40 ~ 90 / 10 であり、さらに好ましくは 63 / 37 ~ 88 / 12 であり、特に好ましくは 70 / 30 ~ 88 / 12 であり、最も好ましくは 75 / 25 ~ 88 / 12 である。

40

【0024】

含フッ素共重合体の質量平均分子量 (ポリスチレン換算) は、好ましくは 10000 ~ 7200000 であり、より好ましくは 20000 ~ 6600000 である。上記質量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (G P C) により溶媒としてジメチルホルムアミドを用い 50 で測定することができる。

【0025】

50

含フッ素共重合体の数平均分子量（ポリスチレン換算）は、好ましくは10000～120000であり、より好ましくは40000～110000である。上記数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により溶媒としてジメチルホルムアミドを用い50で測定することができる。

【0026】

含フッ素共重合体の融点は、好ましくは100～240である。上記融点は、示差走査熱量測定（DSC）装置を用い、10/分の速度で昇温したときの融解熱曲線における極大値に対する温度として求めることができる。

【0027】

上記含フッ素共重合体としては、1種を用いてもよいし、2種以上を用いてもよい。特に、分子構造の異なる2種類の共重合体を併用する形態であってもよい。上記分子構造の異なる2種類の共重合体を併用する形態としては、分子構造の異なる共重合体（I）を2種類用いる形態、分子構造の異なる共重合体（II）を2種類用いる形態、1種類の共重合体（I）と1種類の共重合体（II）を併用する形態等が挙げられる。

10

【0028】

（アルカリ金属塩）

本開示の複合体は、アルカリ金属塩を含有するものである。

アルカリ金属塩はMXで表すことができ、Mはアルカリ金属、Xは対の陰イオンとなる物質である。上記アルカリ金属塩は、1種を単独で使用してもよいし、二種以上を混合物の形態で使用してもよい。

20

上記アルカリ金属塩としては、リチウム塩（すなわち、LiXで表される化合物）であることが特に好ましい。

【0029】

上記リチウム塩として任意のものを用いることができ、具体的には以下のものが挙げられる。例えば、LiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、LiAlF₄、LiSbF₆、LiTaF₆、LiWF₇、LiAsF₆、LiAlCl₄、LiI、LiBr、LiCl、LiB₁₀Cl₁₀、Li₂SiF₆、Li₂PFO₃、LiPO₂F₂等の無機リチウム塩；LiWOF₅等のタングステン酸リチウム類；

HCO₂Li、CH₃CO₂Li、CH₂FCO₂Li、CHF₂CO₂Li、CF₃CO₂Li、CF₃CH₂CO₂Li、CF₃CF₂CO₂Li、CF₃CF₂CF₂CO₂Li、CF₃CF₂CF₂CF₂CO₂Li等のカルボン酸リチウム塩類；

30

FSO₃Li、CH₃SO₃Li、CH₂FSO₃Li、CHF₂SO₃Li、CF₃SO₃Li、CF₃CF₂SO₃Li、CF₃CF₂CF₂SO₃Li、CF₃CF₂CF₂CF₂SO₃Li、リチウムメチルサルフェート、リチウムエチルサルフェート（C₂H₅OSO₃Li）、リチウム2,2,2-トリフルオロエチルサルフェート等のS=O基を有するリチウム塩類；

LiTFSI、LiFSI、LiN(FCO)₂、LiN(FCO)(FSO₂)、LiN(FSO₂)₂、LiN(FSO₂)(CF₃SO₂)、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、リチウムビスパーフルオロエタンスルホニルイミド、リチウム環状1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、リチウム環状1,2-エタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-プロパンジスルホニルイミド、リチウム環状1,4-パーフルオロブタンジスルホニルイミド、LiN(CF₃SO₂)(FSO₂)、LiN(CF₃SO₂)(C₃F₇SO₂)、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiN(POF₂)₂等のリチウムイミド塩類；

40

LiC(FSO₂)₃、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃等のリチウムメチド塩類；

その他、式：LiPF_a(C_nF_{2n+1})_{6-a}（式中、aは0～5の整数であり、nは1～6の整数である）で表される塩（例えばLiPF₃(C₂F₅)₃、LiPF₃(CF₃)₃、LiPF₃(iso-C₃F₇)₃、LiPF₅(iso-C₃F₇)、LiPF₄

50

(CF_3)₂、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の含フッ素有機リチウム塩類、 LiBOB 、 LiTDI 、 LiSCN 、 $\text{LiB}(\text{CN})_4$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Li}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_b\text{H}_{12-b}$ (b は0~3の整数)等が挙げられる。

【0030】

中でも、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiTaF_6 、 LiPO_2F_2 、 FSO_3Li 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 、 LiTFSI 、 LiFSI 、 LiBOB 、 LiTDI 等が出力特性やハイレート充放電特性、高温保存特性、サイクル特性等を向上させる効果がある点から特に好ましく、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiTFSI 、 LiFSI 、 LiPO_2F_2 、及び、 LiBOB からなる群より選択される少なくとも1種のリチウム塩が最も好ましい。

10

【0031】

これらの電解質塩は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。2種以上を併用する場合の好ましい一例は、 LiPF_6 と LiBF_4 との併用であり、高温保存特性、負荷特性やサイクル特性を向上させる効果がある。

20

【0032】

本開示の複合体において、上記アルカリ金属塩の配合量は、含フッ素共重合体に対して0.1質量%以上であることが好ましく、より好ましくは1.0質量%以上であることが好ましい。また、90質量%以下であることが好ましく、より好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下である。

【0033】

また、他の一例は、無機リチウム塩と有機リチウム塩との併用であり、この両者の併用は、高温保存による劣化を抑制する効果がある。有機リチウム塩としては、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{FSO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、リチウム環状1,2-パーフルオロエタンジスルホニルイミド、リチウム環状1,3-パーフルオロプロパンジスルホニルイミド、 $\text{LiC}(\text{FSO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 、 LiBF_3CF_3 、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$ 等であるのが好ましい。この場合には、複合体全体100質量%に対する有機リチウム塩の割合は、好ましくは0.1質量%以上、特に好ましくは0.5質量%以上であり、また、好ましくは30質量%以下、特に好ましくは20質量%以下である。

30

【0034】

複合体中のこれらのアルカリ金属塩の濃度は、本開示の効果を損なわない限り特に制限されない。複合体の電気伝導率を良好な範囲とし、良好な電池性能を確保する点から、複合体中のリチウムの総モル濃度は、好ましくは0.3mol/L以上、より好ましくは0.4mol/L以上、更に好ましくは0.5mol/L以上であり、また、好ましくは5.0mol/L以下、より好ましくは4.5mol/L以下、更に好ましくは4.0mol/L以下である。

40

【0035】

リチウムの総モル濃度が低すぎると、複合体の電気伝導率が不十分の場合があり、一方、濃度が高すぎると、粘度上昇のため電気伝導度が低下する場合があり、電池性能が低下する場合がある。

【0036】

(イオン液体)

50

本開示の複合体は、さらにイオン液体を含むものであってもよい。

上記「イオン液体」とは、有機カチオンとアニオンとを組み合わせたイオンからなる液体である。イオン液体を含むことで、イオン伝導度を高めることができる。また、蒸気圧がほとんどなく、不燃性であることも好ましい特徴である。

【0037】

有機カチオンとしては、特に限定されないが、例えば、ジアルキルイミダゾリウムカチオン、トリアルキルイミダゾリウムカチオン等のイミダゾリウムイオン；テトラアルキルアンモニウムイオン；アルキルピリジニウムイオン；ジアルキルピロリジニウムイオン；及びジアルキルペリジニウムイオンが挙げられる。

【0038】

これらの有機カチオンのカウンターとなるアニオンとしては、特に限定されないが、例えば、PF₆アニオン、PF₃(C₂F₅)₃アニオン、PF₃(CF₃)₃アニオン、BF₄アニオン、BF₂(CF₃)₂アニオン、BF₃(CF₃)アニオン、ビスオキサラトホウ酸アニオン、P(C₂O₄)F₂アニオン、Tf(トリフルオロメタンスルホニル)アニオン、Nf(ノナフルオロブタンスルホニル)アニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TFSI)アニオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミドアニオン、ジシアノアミンアニオン、ハロゲン化物アニオンを用いることができる。

【0039】

上記イオン液体としては、有機カチオンとして1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム(BMI)カチオン、又は、N-メチル-N-ブチルピロリジウム(Pyri4)カチオン、アニオンとしてBF₄アニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミド(FSI)アニオン、又は、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TFSI)アニオンを組み合わせたものから選択される少なくとも一種であることが好ましい。なかでも、TFSIが特に好ましい。

【0040】

上記イオン液体の含有量は、含フッ素共重合体に対して、1.0~500質量%であることが好ましい。上記下限は、10質量%がより好ましく、上記上限は、300質量%がより好ましい。

【0041】

(その他の添加剤)

その他の添加剤として、導電性の向上のためにTiO₂、Al₂O₃などの金属フィラーを添加しても良い。上記添加剤の含有量は、含フッ素共重合体に対して、0.1~10質量%であることが好ましい。より好ましくは、0.2~5質量%である。

【0042】

本開示の複合体は、揮発成分が複合体全体に対して0.1質量%以下である。このような極めて揮発成分が少ないものとすることで、長期信頼性という利点を有するものである。

【0043】

本開示の複合体は、難燃性のものであることが好ましい。難燃性であることによって、各種電気化学デバイスにおいて安全に使用できる点で特に好ましい。

なお、「難燃性である」とは、以下で詳述する実施例における難燃性の評価において、裸火よりの燃え移りがなかったとの評価結果が得られることを意味する。

【0044】

揮発成分量を0.1質量%以下とすることで、高いイオン伝導性と、優れた耐酸化性、難燃性、耐熱性、成膜性を併せ持つものである。これまでのポリマー系固体電池の電解質として用いられてきたポリマー組成物は、揮発成分量が10質量%程度と本開示の複合体よりも多くの揮発成分を含むものであった。このため、使用温度範囲が限定される、長期信頼性に劣るなどの短所を持つ。

【0045】

上記複合体の揮発成分量を該範囲内に調節する方法としては特に限定されず、例えば、薄

10

20

30

40

50

膜状に得られた複合体フィルムを加熱減圧し、乾燥させる方法等を挙げることができる。
なお、本開示における揮発分量は、実施例において後述する方法により求めた値である。

【0046】

(製造方法)

上記複合体の製造方法としては特に限定されず、任意の方法で調製することができる。例えば、上記含フッ素共重合体、アルカリ金属塩、イオン液体、必要に応じて添加剤等を溶媒で分散し、得られた分散液を薄膜状に塗布する工程により得ることができる。

【0047】

このような分散液を形成するための溶媒としては、上述の各成分を溶解又は分散することが可能な溶媒であれば、その種類に特に制限はなく、水系溶媒と有機系溶媒のどちらを用いてもよい。水系溶媒としては、例えば、水、アルコールと水との混合媒等が挙げられる。有機系溶媒としては、例えば、ヘキサン等の脂肪族炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類；キノリン、ピリジン等の複素環化合物；アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸メチル、アクリル酸メチル等のエステル類；ジエチレントリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン等のアミン類；ジエチルエーテル、プロピレンオキシド、テトラヒドロフラン（THF）等のエーテル類；N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；ヘキサメチルホスファルアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒等が挙げられる。

また、溶媒を用いずに含フッ素共重合体、アルカリ金属塩、イオン液体、必要に応じて添加剤等を混練した後に、成形することでも製造することができる。

【0048】

(電気化学デバイス)

本開示の複合体は、各種電気化学デバイスの電解質として好適に用いることができる。該複合体からなるポリマー電解質を備えた電気化学デバイスも本開示の一つである。

上記電気化学デバイスとしては特に限定されず、従来公知の電気化学デバイスに適用することができる。具体的には、リチウムイオン電池等の二次電池、リチウム電池等の一次電池、ナトリウムイオン電池、マグネシウムイオン電池、ラジカル電池、太陽電池（特に色素増感型太陽電池）、燃料電池；

リチウムイオンキャパシタ、ハイブリッドキャパシタ、電気化学キャパシタ、電気二重層キャパシタ等のキャパシタ；シリンダ、揺動モーター、モーター等のアクチュエーター；アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ等の各種コンデンサ；エレクトロミック素子、電気化学スイッチング素子、各種電気化学センサー等を挙げることができる。

【0049】

なかでも、高容量で出力が大きいために、多量の金属イオンの移動による体積変化が大きなものとなる二次電池にも好適に使用することができる。

【0050】

(二次固体電池)

本開示は、上述した本開示の複合体をポリマー電解質として備える二次固体電池でもある。本開示の二次固体電池は、正極又は負極活物質、結着剤、及び、集電体からなる正極及び負極、並びに、当該正極及び当該負極の間に介在する上記複合体からなるポリマー電解質層を備えるポリマー系固体電池である。このような二次固体電池としてはリチウムイオン電池であることが好ましい。

【0051】

上記正極活物質及び負極活物質としては特に限定されず、鉛電池、ニッカド電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池、アルカリ金属硫黄電池等の二次電池、電気二重層キャパシタ等の公知の電気化学デバイスに使用されているものを挙げることができる。

【0052】

(正極)

上記正極活物質としては特に限定されず、公知の電気化学デバイスに使用されるものを挙げることができる。リチウムイオン二次電池の正極活物質について具体的に説明すると、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば特に制限されないが、例えば、リチウム含有遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物、硫黄系材料、導電性高分子等が挙げられる。なかでも、正極活物質としては、リチウム含有遷移金属複合酸化物、リチウム含有遷移金属リン酸化合物が好ましく、特に、高電圧を産み出すリチウム含有遷移金属複合酸化物が好ましい。

【0053】

リチウム含有遷移金属複合酸化物の遷移金属としてはV、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、リチウム遷移金属複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 等のリチウム・コバルト複合酸化物、 LiNiO_2 等のリチウム・ニッケル複合酸化物、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 等のリチウム・マンガン複合酸化物、これらのリチウム遷移金属複合酸化物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Si等の他の金属で置換したものが挙げられる。上記置換したものとしては、リチウム・ニッケル・マンガン複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物、リチウム・ニッケル・コバルト・マンガン複合酸化物、リチウム・マンガン・アルミニウム複合酸化物、リチウム・チタン複合酸化物等が挙げられ、より具体的には、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.10}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 等が挙げられる。

【0054】

リチウム含有遷移金属リン酸化合物の遷移金属としては、V、Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu等が好ましく、リチウム含有遷移金属リン酸化合物の具体例としては、例えば、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiFeP_2O_7 等のリン酸鉄類、 LiCoPO_4 等のリン酸コバルト類、これらのリチウム遷移金属リン酸化合物の主体となる遷移金属原子の一部をAl、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Li、Ni、Cu、Zn、Mg、Ga、Zr、Nb、Si等の他の金属で置換したものが挙げられる。

【0055】

特に、高電圧、高エネルギー密度、あるいは、充放電サイクル特性等の観点から、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 が好ましい。

【0056】

上記硫黄系材料としては、硫黄原子を含む材料が例示でき、単体硫黄、金属硫化物、及び、有機硫黄化合物からなる群より選択される少なくとも1種が好ましく、単体硫黄がより好ましい。上記金属硫化物は金属多硫化物であってもよい。上記有機硫黄化合物は、有機多硫化物であってもよい。

【0057】

上記金属硫化物としては、 LiS_x ($0 < x < 8$) で表される化合物； Li_2S_x ($0 < x < 8$) で表される化合物； TiS_2 や MoS_2 等の二次元層状構造をもつ化合物；一般式 $\text{Me}_x\text{Mo}_6\text{S}_8$ (MeはPb, Ag, Cuをはじめとする各種遷移金属) で表される強固な三次元骨格構造を有するシュブレル化合物等が挙げられる。

【0058】

上記有機硫黄化合物としては、カーボンスルフィド化合物等が挙げられる。

【0059】

上記有機硫黄化合物は、カーボン等の細孔を有する材料に担持させて、炭素複合材料とし

10

20

30

40

50

て用いる場合がある。炭素複合材料中に含まれる硫黄の含有量としては、サイクル性能に一層優れ、過電圧が更に低下することから、上記炭素複合材料に対して、10～99質量%が好ましく、20質量%以上がより好ましく、30質量%以上が更に好ましく、40質量%以上が特に好ましく、また、85質量%以下が好ましい。

上記正極活物質が上記硫黄単体の場合、上記正極活物質に含まれる硫黄の含有量は、上記硫黄単体の含有量と等しい。

【0060】

導電性高分子としては、p - ドーピング型の導電性高分子やn - ドーピング型の導電性高分子が挙げられる。導電性高分子としては、ポリアセチレン系、ポリフェニレン系、複素環ポリマー、イオン性ポリマー、ラダー及びネットワーク状ポリマー等が挙げられる。

10

【0061】

なお、本開示において、正極活物質は1種を単独で用いても良く、異なる組成又は異なる粉体物性の2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用しても良い。

【0062】

上記正極は、更に、結着剤、増粘剤、導電助剤等を含むことが好ましい。

上記結着剤としては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安全な材料であれば、任意のものを使用することができ、例えば、ポリビニリデンフルオライド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、SBR（スチレン・ブタジエンゴム）、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン アクリル酸共重合体、エチレン メタクリル酸共重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリメチルメタクリレート、ポリイミド、芳香族ポリアミド、セルロース、ニトロセルロース、NBR（アクリロニトリル ブタジエンゴム）、フッ素ゴム、エチレン プロピレンゴム、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体）、スチレン・エチレン・ブタジエン・エチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体又はその水素添加物、シンジオタクチック 1, 2 ポリブタジエン、ポリ酢酸ビニル、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・オレフィン共重合体、ポリビニリデンフルオライド、ビニリデンフルオライド・テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、アルカリ金属イオン（特にリチウムイオン）のイオン伝導性を有する高分子組成物等が挙げられる。なお、これらの物質は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

20

30

【0063】

上記結着剤の含有量は、正極活物質層中の結着剤の割合として、通常0.1質量%以上、好ましくは1質量%以上、さらに好ましくは1.5質量%以上であり、また、通常80質量%以下、好ましくは60質量%以下、さらに好ましくは40質量%以下、最も好ましくは10質量%以下である。結着剤の割合が低すぎると、正極活物質を十分保持できずに正極の機械的強度が不足し、サイクル特性等の電池性能を悪化させてしまう場合がある。一方で、高すぎると、電池容量や導電性の低下につながる場合がある。

【0064】

上記増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、酸化スターチ、リン酸化スターチ、カゼイン及びこれらの塩等が挙げられる。1種を単独で用いても、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

40

【0065】

正極活物質に対する増粘剤の割合は、通常0.1質量%以上、好ましくは0.2質量%以上、より好ましくは0.3質量%以上であり、また、通常5質量%以下、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下の範囲である。この範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。上回ると、正極活物質層に占める活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や正極活物質間の抵抗が増大する問題が生じる場合がある。

【0066】

50

導電助剤としては、電解質の導電性を向上させることができれば特に限定されるものではないが、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック；多層カーボンナノチューブ、単層カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、グラフェン、及び気相成長炭素繊維（V G C F）等の炭素繊維；S U S粉、アルミニウム粉等の金属粉末；等を挙げることができる。

【0067】

（負極）

負極は、負極活物質を含む負極活物質層と、集電体とから構成される。上記負極活物質としては特に限定されず、公知の電気化学デバイスに使用されるものを挙げることができる。リチウムイオン二次電池の負極活物質について具体的に説明すると、電気化学的にリチウムイオンを吸蔵・放出可能なものであれば、特に制限はない。具体例としては、炭素質材料、合金系材料、リチウム含有金属複合酸化物材料、導電性高分子等が挙げられる。これらは、1種を単独で用いてもよく、また2種以上を任意に組み合わせ併用してもよい。

10

【0068】

リチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料としては、種々の原料から得た易黒鉛性ピッチの高温処理によって製造された人造黒鉛若しくは精製天然黒鉛、又は、これらの黒鉛にピッチその他の有機物で表面処理を施した後炭化して得られるものが好ましく、天然黒鉛、人造黒鉛、人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種類以上の異なる結晶性を有する炭素質からなり、かつ/又はその異なる結晶性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、負極活物質層が少なくとも2種以上の異なる配向性の炭素質が接する界面を有している炭素質材料、から選ばれるものが、初期不可逆容量、高電流密度充放電特性のバランスがよくより好ましい。また、これらの炭素質材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

20

【0069】

上記の人造炭素質物質並びに人造黒鉛質物質を400～3200の範囲で1回以上熱処理した炭素質材料としては、カーボンナノチューブ、グラフェン、石炭系コークス、石油系コークス、石炭系ピッチ、石油系ピッチ及びこれらピッチを酸化処理したもの、ニードルコークス、ピッチコークス及びこれらの一部黒鉛化した炭素質、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ピッチ系炭素繊維等の有機物の熱分解物、炭化可能な有機物及びこれらの炭化物、又は炭化可能な有機物をベンゼン、トルエン、キシレン、キノリン、n-ヘキサン等の低分子有機溶剤に溶解させた溶液及びこれらの炭化物等が挙げられる。

30

【0070】

上記負極活物質として用いられる金属材料（但し、リチウムチタン複合酸化物を除く）としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、リチウム単体、リチウム合金を形成する単体金属及び合金、又はそれらの酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化合物等の化合物のいずれであってもよく、特に制限されない。リチウム合金を形成する単体金属及び合金としては、13族及び14族の金属・半金属元素を含む材料であることが好ましく、より好ましくはアルミニウム、ケイ素及びスズ（以下、「特定金属元素」と略記）の単体金属及びこれら原子を含む合金又は化合物である。これらは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を任意の組み合わせ及び比率で併用してもよい。

40

【0071】

特定金属元素から選ばれる少なくとも1種の原子を有する負極活物質としては、いずれか1種の特定金属元素の金属単体、2種以上の特定金属元素からなる合金、1種又は2種以上の特定金属元素とその他の1種又は2種以上の金属元素とからなる合金、並びに、1種又は2種以上の特定金属元素を含有する化合物、及びその化合物の酸化物、炭化物、窒化物、ケイ化物、硫化物若しくはリン化合物等の複合化合物が挙げられる。負極活物質としてこれらの金属単体、合金又は金属化合物を用いることで、電池の高容量化が可能である。

【0072】

Liと合金化可能な金属粒子は、従来公知のいずれのものも使用可能であるが、容量とサ

50

イクル寿命の点から、金属粒子は、例えば、Fe、Co、Sb、Bi、Pb、Ni、Ag、Si、Sn、Al、Zr、Cr、P、S、V、Mn、Nb、Mo、Cu、Zn、Ge、In、Ti等からなる群から選ばれる金属又はその化合物であることが好ましい。また、2種以上の金属からなる合金を使用しても良く、金属粒子が、2種以上の金属元素により形成された合金粒子であってもよい。これらの中でも、Si、Sn、As、Sb、Al、Zn及びWからなる群から選ばれる金属又はその金属化合物が好ましい。金属化合物として、金属酸化物、金属窒化物、金属炭化物等が挙げられる。また、2種以上の金属からなる合金を使用しても良い。

【0073】

また、これらの複合化合物が、金属単体、合金又は非金属元素等の数種の元素と複雑に結合した化合物も挙げられる。具体的には、例えばケイ素やスズでは、これらの元素と負極として作動しない金属との合金を用いることができる。例えば、スズの場合、スズとケイ素以外で負極として作用する金属と、更に負極として動作しない金属と、非金属元素との組み合わせで5～6種の元素を含むような複雑な化合物も用いることができる。

10

【0074】

Liと合金可能な金属粒子の中でも、Si又はSi金属化合物が好ましい。Si金属化合物は、Si金属酸化物であることが好ましい。Si又はSi金属化合物は、高容量化の点で、好ましい。本明細書では、Si又はSi金属化合物を総称してSi化合物と呼ぶ。Si化合物としては、具体的には、 SiO_x 、 SiN_x 、 SiC_x 、 SiZ_xO_y ($Z = C, N$)等が挙げられる。Si化合物は、好ましくは、Si金属酸化物であり、Si金属酸化物は、一般式で表すと SiO_x である。この一般式 SiO_x は、二酸化Si (SiO_2)と金属Si (Si)とを原料として得られるが、そのxの値は通常 $0 < x < 2$ である。 SiO_x は、黒鉛と比較して理論容量が大きく、更に非晶質SiあるいはナノサイズのSi結晶は、リチウムイオン等のアルカリイオンの出入りがしやすく、高容量を得ることが可能となる。

20

Si金属酸化物は、具体的には、 SiO_x と表されるものであり、xは $0 < x < 2$ であり、より好ましくは、0.2以上、1.8以下、更に好ましくは、0.4以上、1.6以下、特に好ましくは、0.6以上、1.4以下であり、 $x = 0$ がとりわけ好ましい。この範囲であれば、高容量であると同時に、Liと酸素との結合による不可逆容量を低減させることが可能となる。

30

【0075】

また、Si又はSnを第一の構成元素とし、それに加えて第2、第3の構成元素を含む複合材料が挙げられる。第2の構成元素は、例えば、コバルト、鉄、マグネシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム及びジルコニウムのうち少なくとも1種である。第3の構成元素は、例えば、ホウ素、炭素、アルミニウム及びリンのうち少なくとも1種である。

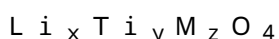
【0076】

負極活物質として用いられるリチウム含有金属複合酸化物材料としては、リチウムを吸蔵・放出可能であれば、特に制限されないが、高電流密度充放電特性の点からチタン及びリチウムを含有する材料が好ましく、より好ましくはチタンを含むリチウム含有複合金属酸化物材料が好ましく、更にリチウムとチタンの複合酸化物(以下、「リチウムチタン複合酸化物」と略記)が好ましい。すなわち、スピネル構造を有するリチウムチタン複合酸化物を、電池用負極活物質に含有させて用いると、出力抵抗が大きく低減するので特に好ましい。

40

【0077】

上記リチウムチタン複合酸化物としては、一般式：



[式中、Mは、Na、K、Co、Al、Fe、Ti、Mg、Cr、Ga、Cu、Zn及びNbからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を表わす。]

で表される化合物であることが好ましい。

50

上記組成の中でも、

(i) 1.2×1.4 、 1.5×1.7 、 $z = 0$

(i i) 0.9×1.1 、 1.9×2.1 、 $z = 0$

(i i i) 0.7×0.9 、 2.1×2.3 、 $z = 0$

の構造が、電池性能のバランスが良好なため特に好ましい。

【 0 0 7 8 】

上記化合物の特に好ましい代表的な組成は、(i)では $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 、(i i)では $Li_1Ti_2O_4$ 、(i i i)では $Li_{4/5}Ti_{11/5}O_4$ である。また、 $Z = 0$ の構造については、例えば、 $Li_{4/3}Ti_{4/3}Al_{1/3}O_4$ が好ましいものとして挙げられる。

【 0 0 7 9 】

上記負極は、更に、結着剤、増粘剤、導電助剤を含むことが好ましい。

【 0 0 8 0 】

上記結着剤としては、上述した、正極に用いることができる結着剤と同様のものが挙げられる。負極活物質に対する結着剤の割合は、 0.1 質量%以上が好ましく、 0.5 質量%以上がさらに好ましく、 0.6 質量%以上が特に好ましく、また、 20 質量%以下が好ましく、 15 質量%以下がより好ましく、 10 質量%以下がさらに好ましく、 8 質量%以下が特に好ましい。負極活物質に対する結着剤の割合が、上記範囲を上回ると、結着剤量が電池容量に寄与しない結着剤割合が増加して、電池容量の低下を招く場合がある。また、上記範囲を下回ると、負極電極の強度低下を招く場合がある。

【 0 0 8 1 】

特に、SBRに代表されるゴム状高分子を主要成分に含有する場合には、負極活物質に対する結着剤の割合は、通常 0.1 質量%以上であり、 0.5 質量%以上が好ましく、 0.6 質量%以上がさらに好ましく、また、通常 5 質量%以下であり、 3 質量%以下が好ましく、 2 質量%以下がさらに好ましい。また、ポリビニリデンフルオライドに代表されるフッ素系高分子を主要成分に含有する場合には負極活物質に対する割合は、通常 1 質量%以上であり、 2 質量%以上が好ましく、 3 質量%以上がさらに好ましく、また、通常 15 質量%以下であり、 10 質量%以下が好ましく、 8 質量%以下がさらに好ましい。また、ポリアクリル酸に代表される非フッ素系高分子を主要成分に含有する場合には負極活物質に対する割合は、通常 0.1 質量%以上であり、 0.5 質量%以上が好ましく、 0.6 質量%以上がさらに好ましく、また、通常 5 質量%以下であり、 3 質量%以下が好ましく、 2 質量%以下がさらに好ましい。

【 0 0 8 2 】

上記増粘剤としては、上述した、正極に用いることができる増粘剤と同様のものが挙げられる。負極活物質に対する増粘剤の割合は、通常 0.1 質量%以上であり、 0.5 質量%以上が好ましく、 0.6 質量%以上がさらに好ましく、また、通常 5 質量%以下であり、 3 質量%以下が好ましく、 2 質量%以下がさらに好ましい。負極活物質に対する増粘剤の割合が、上記範囲を下回ると、著しく塗布性が低下する場合がある。また、上記範囲を上回ると、負極活物質層に占める負極活物質の割合が低下し、電池の容量が低下する問題や負極活物質間の抵抗が増大する場合がある。

【 0 0 8 3 】

導電助剤としては、電解質の導電性を向上させることができれば特に限定されるものではないが、上述した、正極に用いることができる増粘剤と同様のものが挙げられる。

【 0 0 8 4 】

上記集電体（正極集電体及び負極集電体）としては、例えば、鉄、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、ニッケル、チタン等の金属箔あるいは金属網等が挙げられる。中でも、正極集電体としては、アルミ箔等が好ましく、負極集電体としては銅箔等が好ましい。

【 0 0 8 5 】

(二次固体電池の製造方法)

本開示の二次固体電池の製造方法としては特に限定されず、従来公知の方法により製造す

10

20

30

40

50

ることができる。電極の製造方法としては、例えば、結着剤を分散媒に溶解又は分散させた溶液又は分散液に上記電極活物質を分散、混合させて電極合剤を調製する。得られた電極合剤を、金属箔又は金属網等の集電体に均一に塗布、乾燥、必要に応じてプレスして集電体上へ薄い電極合剤層を形成し薄膜状電極とする。

【0086】

そのほか、例えば結着剤と電極活物質を先に混合した後、上記分散媒を添加し合剤を作製してもよい。また、結着剤と電極活物質を加熱溶解し、押出機で押し出して薄膜の合剤を作製しておき、導電性接着剤や汎用性有機溶剤を塗布した集電体上に貼り合わせて電極シートを作製することもできる。更に、予め予備成形した電極活物質に結着剤の溶液又は分散液を塗布してもよい。

10

【実施例】

【0087】

以下、本開示を実施例に基づいて具体的に説明する。以下の実施例においては特に言及しない場合は、「部」「%」はそれぞれ「質量部」「質量%」を表す。

【0088】

調製例 1

内容積 4 L の攪拌機付き SUS 製重合槽に、乳化剤 F (CF₂)₅COONH₄ が 1 質量% に調製した純水 1352 g を入れて密閉した。真空窒素置換後、槽内を真空引きし、連鎖移動剤としてのエタンをシリンジで 400 cc 相当量を真空吸引しながら仕込んだ。その後、70、450 rpm で攪拌しながら、槽内に VDF / TFE / HFP 組成比が 50 / 38 / 12 モル% の混合ガスモノマーを、0.9 MPaG まで仕込んだ。その後、APS (過硫酸アンモニウム) 137.2 mg を 10 g の水に溶かした水溶液を窒素で圧入することで反応を開始した。反応管の途中で液が残らないよう、水 10 g を再び窒素で反応開始した。槽内圧力を保持するように、VDF / TFE / HFP 組成比が 60 / 35 / 5 モル% の混合モノマーを追加で仕込んだ。追加モノマーが 73 g になった時点で攪拌を低速にし、槽内ガスをブローして、反応を終了した。槽内を冷却して、内容物を容器に回収した。反応生成物を水洗、乾燥して、含フッ素共重合体 2 の白色粉末 72 g を得た。

20

得られた含フッ素共重合体 1 は以下の組成及び物性を有していた。

VdF / TFE / HFP = 60.1 / 34.8 / 5.1 (モル%)

数平均分子量：82300

質量平均分子量：165000

30

【0089】

調製例 2

内容積 4 L のオートクレーブに純水 1.3 kg を投入し、十分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン 1.3 kg を仕込み、系内を 37、攪拌速度 580 rpm に保った。その後、TFE / VdF = 6 / 94 モル% の混合ガス 200 g、酢酸エチル 0.4 g を仕込み、その後にジ-n-プロピルパーオキシジカーボネートの 50 質量% メタノール溶液を 1 g 添加して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE / VdF = 19 / 81 モル% の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を 1.3 MPaG に保った。11 時間、攪拌を継続した。そして、放圧して大気圧に戻した後、反応生成物を水洗、乾燥して、含フッ素共重合体 2 の白色粉末 130 g を得た。

40

得られた含フッ素重合体 2 は以下の組成及び物性を有していた。

VdF / TFE = 80.0 / 20.0 (モル%)

数平均分子量：283000

質量平均分子量：795000

【0090】

調製例 3

内容積 6 L のオートクレーブに純水 1.9 kg を投入し、十分に窒素置換を行った後、オクタフルオロシクロブタン 1.8 kg を仕込み、系内を 37、攪拌速度 580 rpm に保った。その後、TFE / VdF = 5 / 95 モル% の混合ガス 260 g、酢酸エチル 0.

50

6 g を仕込み、その後ジ - n - プロピルパーオキシジカーボネートの 50 質量%メタノール溶液を 2.8 g 添加して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、TFE / VdF = 5 / 85 モル%の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を 1.3 MPa に保った。32 時間、攪拌を継続した。そして、放圧して大気圧に戻した後、反応生成物を水洗、乾燥して、含フッ素共重合体 3 の白色粉末 900 g を得た。

得られた含フッ素共重合体 3 は以下の組成及び物性を有していた。

VdF / TFE = 83.0 / 17.0 (モル%)

数平均分子量 : 270000

質量平均分子量 : 870000

【0091】

調製例 4

調製例 2 を参考 to 含フッ素共重合体 4 を調整した。得られた含フッ素共重合体 4 は以下の組成及び物性を有していた。

VdF / TFE = 95.0 / 5.0 (モル%)

数平均分子量 : 272000

質量平均分子量 : 880000

【0092】

調製例 5

調製例 2 を参考 to 含フッ素共重合体 5 を調整した。得られた含フッ素共重合体 5 は以下の組成及び物性を有していた。

VdF / TFE = 70.0 / 30.0 (モル%)

数平均分子量 : 288000

質量平均分子量 : 830000

【0093】

比較例として、和光純薬製ポリエチレンオキシドを使用した。

【0094】

実施例 1 ~ 5、比較例 1 複合体の製造

得られた含フッ素共重合体 1 ~ 5 及び、比較例 1 としてポリエチレンオキシドを用いた。それぞれに対して、アルカリ金属塩として LiTFSI を 20 質量%、イオン液体として BMI-TFSI を 60 質量%をジメチルホルムアミド (DMF) に溶解してポリマー電解質溶液 1 ~ 6 を調製した。アプリケーションを用いてポリマー電解質溶液を銅箔にキャストし、乾燥後 60 μm 程度の厚みになるように調整した。キャストしたポリマー電解質溶液を、100 で 24 時間減圧乾燥することにより、複合体フィルム 1 ~ 6 を作製した。

【0095】

(揮発成分量の測定)

上述のように作製した複合体フィルムを、さらに 100 で 48 時間加熱減圧し、乾燥前後の質量変化から揮発成分量を算出した。

【0096】

(燃焼性試験)

作製した複合体フィルムをライターの裸火に 3 秒さらし、目視により炎の燃え移りやすさと燃焼性を観察した。

燃え移りがなかった場合、難燃性であると判断した。

【0097】

(イオン伝導度の測定)

本測定用サンプルとして、実施例 1 及び 2 と同様の複合体を用いた。複合体フィルムを 13 mm のサイズに打ち抜き、ステンレススチールを作用電極および相対電極にして、2 極式セルを作成した。作成した電池は 60 に設定した恒温槽内で複素交流インピーダンス測定装置に動線を用いて接続し、電解質と電極を十分になじませるため 3 時間放置した後、測定し、下記式からイオン伝導度を算出した。

$$= C / R \quad (C = I / S)$$

10

20

30

40

50

ここで l は試料の厚さ、 S はその面積、 R は抵抗をあらわす。

表3の結果から、実施例1～5の複合体フィルムは、ポリマー系固体電池の電解質として十分なイオン電導度を示すことが分かった。

【0098】

(耐酸化性の評価)

LSV (Linear Sweep Voltammetry) 法により複合体フィルムの耐酸化性を評価した。LSV測定はプロピレンカーボネートを溶媒として、3質量%のLiTFSIをいれた溶媒を用いた。この溶液に上記ポリマー(実施例1または比較例1)を1質量%加えたものの2種の調整を行った。測定容器に予め調整した各測定溶液をいれ、作用極に白金電極を、対極及び参照極にリチウム金属を浸したものをLSV測定用セルとし、OCV (open circuit voltage) から掃引速度5 mV/sで酸化側に8 V (vs. Li^+ / Li) まで電位を掃引させ測定した。結果を図1に示す。実施例1は、高い耐酸化性を有することが示された。

【0099】

【表1】

	組成比
含フッ素共重合体1	VDF : TFE : HFP = 60:35:5
含フッ素共重合体2	VDF : TFE : HFP = 80:20:0
含フッ素共重合体3	VDF : TFE : HFP = 83:17:0
含フッ素共重合体4	VDF : TFE : HFP = 95:05:0
含フッ素共重合体5	VDF : TFE : HFP = 70:30:0
比較例	ポリエチレンオキシド

【0100】

【表2】

	固体電解質	難燃性	揮発分量 (質量%)
実施例1	複合体フィルム1	○	<0.01
実施例2	複合体フィルム2	○	<0.01
実施例3	複合体フィルム3	○	<0.01
実施例4	複合体フィルム4	○	<0.01
実施例5	複合体フィルム5	○	<0.01
比較例1	複合体フィルム6	×	<0.01

【0101】

【表 3】

	固体電解質	イオン伝導度 (S/cm)
実施例 1	複合体フィルム 1	3.7×10^{-7}
実施例 2	複合体フィルム 2	6.0×10^{-8}
実施例 3	複合体フィルム 3	6.4×10^{-8}
実施例 4	複合体フィルム 4	9.0×10^{-8}
実施例 5	複合体フィルム 5	3.0×10^{-8}

10

【0102】

(リチウムイオン二次電池の作製)

[正極の作製]

正極活物質としての $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC) 95 質量%と、導電材としてのアセチレンブラック 3 質量%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン (PVdF) 2 質量%とを、N-メチルピロリドン溶媒中で混合して、スラリー化した。得られたスラリーを、予め導電助剤を塗布した厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミ箔の片面に塗布して、乾燥し、プレス機にてロールプレスしたものを、切り出して正極 1 とした。正極活物質として $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LNMO) を用いる以外は上記と同様にして、正極 2 を作製した

20

【0103】

[負極の作製]

炭素質材料 (グラファイト) 98 質量部に、増粘剤及びバインダーとして、カルボキシメチルセルロースナトリウムの水性ディスパージョン (カルボキシメチルセルロースナトリウムの濃度 1 質量%) 1 質量部及びスチレン-ブタジエンゴムの水性ディスパージョン (スチレン-ブタジエンゴムの濃度 50 質量%) 1 質量部を加え、ディスパーザーで混合してスラリー化した。得られたスラリーを厚さ $10 \mu\text{m}$ の銅箔に塗布して乾燥し、プレス機で圧延したものを、切り出して負極とした。

30

【0104】

[アルミラミネートセルの作製]

上記の正極、複合体フィルム 1, 負極を対向させ、ロールプレス機で圧延を行い、密着性を高めた。

その後、打ち抜き、電極タブを取り付け、封止し予備充電後にエージングを行い、設計容量が 1 Ah のリチウムイオン二次電池 1 を作製した。正極 2 を用いる以外は上記と同様にして、リチウムイオン二次電池 2 を作製した

40

【0105】

[初期放電容量の評価]

上記で製造した二次電池 1 を、板で挟み加圧した状態で、25 において、0.1 C に相当する電流で電池は 4.2 V まで定電流-定電圧充電した。上記で製造した二次電池 2 を、板で挟み加圧した状態で、25 において、0.1 C に相当する電流で電池は 4.8 V まで定電流-定電圧充電した。

【0106】

(釘刺し試験)

作製したリチウムイオン二次電池 1 および 2 を 25 雰囲気中の水平台上に固定し、電池の中央部に向けて電池上方から、直径 3 mm のセラミック釘を 80 mm/s の釘刺し速度

50

で釘刺し試験をおこない、様子の観察と温度測定を行った。
複合体フィルム 1 を用いて作製した電池では発煙、破裂および発火の様子は観察されず、
電池表面の温度変化は 5 以内であった。
以上より、安全性の高い電池となっていることを確認した。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 7 】

本開示の複合体は、ポリマー系固体電池の電解質として好適に使用することができる。得られたポリマー系固体電池は、優れた耐酸化性、難燃性を併せ持つ。

10

20

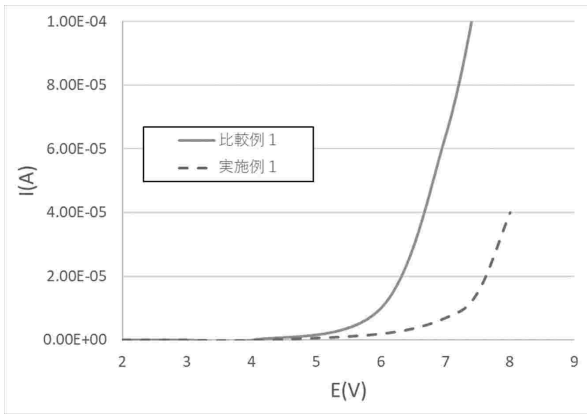
30

40

50

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052 (2010.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/052</i>	
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/56 (2013.01)</i>	<i>H 0 1 G</i>	<i>11/56</i>	
<i>H 0 1 M</i>	<i>10/04 (2006.01)</i>	<i>H 0 1 M</i>	<i>10/04</i>	<i>Z</i>

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

(72)発明者 藤原 花英

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル ダイキン工業株式会社内

審査官 尾立 信広

(56)参考文献

米国特許出願公開第2017/0222244 (US, A1)

特開2001-266942 (JP, A)

特開平10-284127 (JP, A)

特開2004-127846 (JP, A)

特開2006-236837 (JP, A)

特開2010-142108 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4

C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8

C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)