

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5174376号
(P5174376)

(45) 発行日 平成25年4月3日(2013.4.3)

(24) 登録日 平成25年1月11日(2013.1.11)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 L
HO 1 M 10/0525 (2010.01)	HO 1 M 2/16 P
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0525
	HO 1 M 10/0565

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2007-147527 (P2007-147527)	(73) 特許権者	000003964
(22) 出願日	平成19年6月1日(2007.6.1)		日東電工株式会社
(65) 公開番号	特開2008-300300 (P2008-300300A)		大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号
(43) 公開日	平成20年12月11日(2008.12.11)	(74) 代理人	100079120
審査請求日	平成21年11月16日(2009.11.16)		弁理士 牧野 逸郎
		(72) 発明者	武 弘義
			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	植谷 慶裕
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と非水電解液と多孔質セパレータ膜とこの多孔質セパレータ膜を介して前記正極と電氣的に絶縁されている負極からなる非水リチウムイオン二次電池において、前記正極と前記負極の間に通気度が10000秒/100cc以上である實質的に無孔性のリチウムイオン伝導層を少なくとも1層有し、上記實質的に無孔性のリチウムイオン伝導層がメチルメタクリレート/4-ヒドロキシブチルアクリレート共重合体の架橋体からなるゲル電解質であることを特徴とする非水リチウムイオン二次電池。

【請求項2】

實質的に無孔性のリチウムイオン伝導層が多孔質セパレータ膜に担持されている請求項1に記載の非水リチウムイオン二次電池。

10

【請求項3】

多孔質セパレータ膜が3~100μmの範囲の膜厚を有し、實質的に無孔性のリチウムイオン伝導層が合計にて0.01~2.2μmの範囲の厚さを有する請求項1又は2に記載の非水リチウムイオン二次電池。

【請求項4】

少なくとも一方の表面上に通気度が10000秒/100cc以上である實質的に無孔性のリチウムイオン伝導層を担持した多孔質セパレータ膜であって、上記實質的に無孔性のリチウムイオン伝導層がメチルメタクリレート/4-ヒドロキシブチルアクリレート共重合体の架橋体からなるゲル電解質であることを特徴とする多孔質セパレータ膜。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水リチウムイオン二次電池に関し、詳しくは、正極と負極の間に実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層性を有し、特に、レート特性にすぐれる非水リチウムイオン二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話やノート型パーソナルコンピュータ等の小型携帯電子機器のための電源として、高エネルギー密度を有する非水リチウムイオン二次電池が広く用いられている。このような非水リチウムイオン二次電池は、シート状の正負電極と、例えば、ポリオレフィン樹脂多孔質フィルムとを積層し、又は捲回して、例えば、金属缶からなる電池容器に仕込んだ後、この電池容器に電解液を注入し、密封、封口するという工程を経て製造される。

10

【0003】

しかし、近年、上記のような小型携帯電子機器の一層の小型化、軽量化への要望が非常に強く、リチウムイオン二次電池についても、更なる薄型化と軽量化が求められており、従来の金属缶容器に代えて、ラミネートフィルム型の電池容器も用いられるようになってきている。また、正極材料や負極材料においては、高容量且つ高出力のリチウムイオン二次電池を提供するための研究が精力的になされており、一方で、安全性の高いリチウムイオン二次電池を求める要望が非常に高まっている。

20

【0004】

そこで、例えば、不燃性の固体電解質や、不燃性、耐熱性であって、常温溶融塩とも呼ばれるイオン液体を用いる提案がなされているが、これらはイオン伝導性が不十分であるということや、また、電極との良好な界面が得られないという問題があり、本格的な実用化がなされるまでには至っていない。

【0005】

更には、上述したような精力的な研究によっても、リチウムイオン二次電池には、依然として、常温又は高温の雰囲気下で充放電を繰り返すことによって、容量が低下する、出力特性が劣化する、安全性が低下する等の問題がある。その原因には種々のものがあるが、例えば、充電時に負極にリチウムが析出する、正極活物質から金属イオンが溶出する、正極で酸化された有機溶媒がカチオンラジカルとなって、負極表面で還元されたり、他の反応を起こしたりする、正極活物質や集電体から溶出した金属イオンが負極表面に析出する、また、電解液が電極材料表面で分解して、フッ化リチウム等を生成し、容量に寄与するリチウムイオン量が減少するので、不可逆容量が増加する等を挙げることができる（例えば、非特許文献1）。

30

【0006】

そこで、このような問題を解決するために、例えば、正極活物質と負極活物質の少なくとも一方の表面を保護膜で被覆し、非水溶媒が活物質表面で酸化又は還元されることを抑制することによって、リチウムイオン二次電池の保存性を向上させる方法が提案されている（特許文献1参照）。しかし、本発明者らの研究の結果、この方法によれば、活物質表面での電荷移動抵抗が増大するので、レート特性が低下し、また、保護膜が充放電中に徐々に分解して、長期特性が劣化する問題があることが見出された。

40

【0007】

また、ポリオレフィン樹脂製の多孔質フィルムにある種のスルフィド化合物やポリスルフィド化合物を含有する薄膜を形成することによって、初期の不可逆容量を減少させる方法も提案されている（特許文献2参照）。しかし、この方法によれば、充放電を繰り返す間に上記薄膜が有機溶媒に溶出し、前記含有物が正極で酸化されて、ガスを発生し、電池膨れの原因となったり、また、薄膜が不均一になって、正極活物質から溶出した金属イオ

50

ンやカチオンラジカルが電極間を移動することを抑制できず、充放電効率が低下したりするという問題がある。

【0008】

更には、リチウムイオンを透過させる孔を有する基材に高分子樹脂被覆層を設け、従来のリチウムイオン二次電池用セパレータに比べて孔径を小さくして、充放電中に脱落した活物質が電極間を移動することを抑制し、かくして、内部短絡を生じ難くする方法が提案されている（特許文献3参照）。しかし、この方法によっても、リチウムイオン以外の金属イオンやカチオンラジカルが電極間を移動することが抑制できず、充放電効率が低下するという問題がある。

【非特許文献1】P. Aroraら、Journal of Electrochemical Society, Vol. 145, No. 10, October 1998

10

【特許文献1】特開平9-219188号公報

【特許文献2】特開2002-237285号公報

【特許文献3】特開2004-31084号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、従来のリチウムイオン二次電池における上述した問題を解決するためになされたものであって、負極表面への析出物を低減して、充放電効率を高め、充放電を繰り返しても、容量の低下が少なく、かくして、レート特性にすぐれ、また、レート特性の劣化も少ない非水リチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明によれば、正極と非水電解液と多孔質セパレータ膜とこの多孔質セパレータ膜を介して前記正極と電氣的に絶縁されている負極からなる非水リチウムイオン二次電池において、前記正極と前記負極の間に実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層を少なくとも1層有することを特徴とする非水リチウムイオン二次電池が提供される。

【発明の効果】

【0011】

本発明による非水リチウムイオン二次電池は、正極と負極の間に実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層を少なくとも1層有し、この実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層によって、リチウムイオン以外の物質であって、電池特性の劣化を引き起こす原因となる種々の物質が正負極間を移動することが抑制される。かくして、本発明の非水リチウムイオン二次電池によれば、電極でのリチウムイオンの吸蔵放出以外の反応を低減して、充放電を長期間にわたって繰り返したときの充放電効率を向上させることができる。また、本発明の非水リチウムイオン二次電池によれば、上記実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層によって、電極の表面に析出物が生成することも抑制されるので、充放電を繰り返しても、容量の低下が少なく、従って、レート特性の劣化が小さい。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

40

本発明による非水リチウムイオン二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出し得る正極と非水電解液と多孔質セパレータ膜とこの多孔質セパレータ膜を介して前記正極と電氣的に絶縁されている負極とからなり、上記正極と負極との間に実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層を少なくとも1層有する。

【0013】

本発明において、多孔質セパレータ膜は、好ましくは、平均孔径0.01~5μmの細孔と20~95%の範囲の空孔率を有する。空孔率は、より好ましくは、30~90%の範囲であり、最も好ましくは、40~85%の範囲である。空孔率が余りに低い場合は、電池のセパレータとして用いたときにイオン伝導経路が少なくなり、十分な電池特性を得ることができない。他方、空孔率が余りに高い場合には、電池のセパレータとして用いた

50

ときに強度が不十分であり、所要の強度を得るためには、多孔質フィルムとして厚いものを用いざるを得ず、そうすれば、電池の内部抵抗が高くなるので好ましくない。

【0014】

更に、本発明によれば、多孔質セパレータの通気度は、通常、1500秒/100cc以下であり、好ましくは、1000秒/100cc以下である。通気度が高すぎる時は、電池のセパレータとして用いた場合に、イオン伝導性が低く、十分な電池特性を得ることができない。また、多孔質セパレータ膜の強度は、突き刺し強度が1N以上であることが好ましい。突き刺し強度が1Nよりも小さいときは、電極間に面圧がかかった際に基材が破断し、内部短絡を引き起こすおそれがあるからである。

【0015】

本発明においては、多孔質セパレータ膜は、上述したような特性を有すれば、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。しかし、なかでも、加熱されたとき、樹脂が熔融して、細孔が閉塞する性質を有し、その結果、電池に所謂シャットダウン機能を有せしめることができることから、多孔質フィルムとしては、ポリエチレン樹脂フィルムが特に好適である。ここに、ポリエチレン樹脂には、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。

【0016】

また、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フィルム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、基材多孔質フィルムとして、好適に用いられる。

【0017】

より好ましくは、前記多孔質セパレータの膜厚は、3~100 μ mの範囲である。多孔質セパレータの膜厚が3 μ mよりも小さいときは、強度が不十分であって、電池においてセパレータとして用いるとき、電極が相互に接触して、内部短絡を起こすおそれがある。他方、多孔質セパレータの膜厚が100 μ mを超えると、セパレータの膜抵抗が増大し、レート特性の低下招くので好ましくない。

【0018】

本発明において、正極活物質としては、非水リチウムイオン二次電池の正極として用いられているものであれば、いずれも用いられる。そのような正極活物質として、例えば、コバルト酸リチウム、スピネル型マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、オリビン型リン酸鉄リチウム等を挙げることができる。

【0019】

負極活物質としても、非水リチウムイオン二次電池の負極として用いられているものであれば、いずれでも用いられる。例えば、黒鉛、非晶質炭素、炭素繊維等を挙げることができる。

【0020】

本発明によるリチウムイオン二次電池は、上記正極と負極の間に実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層を少なくとも1層有する。本発明において、「実質的に無孔性である」とは、通気度が10000秒/100cc以上であって、実質的に通気度を測定することができない程度に通気性をもたないことを意味する。

【0021】

上記実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層は、リチウムイオン以外の物質であって、電池特性の劣化を引き起こす原因となる種々の物質が正負極間を移動することを抑制する。ここで、リチウムイオン以外であって、電池特性の劣化を引き起こす原因となる物質とは、主に電極から脱離する活物質、正極活物質から溶出する遷移金属イオン、正極で酸化された電解液分解物、例えば、電解液カチオンラジカル等をいう。ここに、上記正極活物質から溶出する遷移金属イオンとは、限定されるものではないが、主として、コバルト、マンガン、ニッケル、鉄又はバナジウムのイオンである。

10

20

30

40

50

【0022】

かくして、本発明の非水リチウムイオン二次電池によれば、電極でのリチウムイオンの吸蔵放出以外の反応を低減して、充放電を長期繰り返したときの充放電効率を向上させることができる。また、上記実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層は、電極の表面に析出物が生成することも抑制するので、本発明のリチウムイオン二次電池によれば、充放電を繰り返しても、容量の低下が少なく、従って、レート特性の劣化が小さい。

【0023】

更に、本発明によれば、非水電解液と多孔質セパレータ膜を有することから、電解液の保液性にすぐれ、一般に粉末の集合体からなる電極においても、活物質表面にリチウムイオンが十分に供給され、電極活物質が有する本来の容量を損なうことなく、レート特性にすぐれた非水リチウムイオン二次電池を得ることができる。

10

【0024】

本発明において、実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層の厚さは、 $0.01 \sim 2.2 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。リチウムイオン伝導層の厚さが $0.01 \mu\text{m}$ より小さいときは、リチウムイオン以外であって、電池特性の劣化を引き起こす原因となる物質が正極と負極の間で移動することを十分に抑制することができない。他方、リチウムイオン伝導層の厚さが $2.2 \mu\text{m}$ より大きいときは、リチウムイオン伝導層の抵抗が増大して、レート特性の低下を招くので、好ましくない。本発明において、実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層の厚さは、より好ましくは、 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲であり、最も好ましくは、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲である。

20

【0025】

本発明において、上記前記実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層は、好ましくは、実質的に無孔性の高分子固体電解質又はゲル電解質からなる。

【0026】

高分子固体電解質は、マトリックスとしての固体高分子物質中に電解質塩を含有させるものである。上記固体高分子物質としては、ポリエチレンオキシドやその誘導体が好適であるが、ポリプロピレンオキシドやポリエチレングリコール等のポリアルキレンエーテルポリマー、ポリアクリロニトリル、ポリホスファゼン、ポリメタクリル酸メチル等の高分子物質も用いられる。

【0027】

他方、ゲル電解質は、重合体の網目構造中に非水溶媒とこれに溶解させた電解質塩をゲルとして保持してなるものであり、物理架橋ゲルと化学架橋ゲルのいずれでもよい。物理架橋ゲルとしては、例えば、ポリアクリロニトリルとその誘導体や、ポリフッ化ビニリデン-6フッ化プロピレン共重合体を網目構造の骨格として有するものが用いられる。一方、化学架橋ゲルとしては、メタクリル酸メチルとカルボン酸の共重合体や、ポリビニルアルコール等に架橋剤を加えて、架橋させたものを網目構造の骨格として有するものが用いられる。また、ポリエーテル多元共重合体の架橋体を膨潤させたものも用いられる。非水溶媒としては、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や、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン等のエーテル類や、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を単独で、又は2種以上の混合物として用いることができる。

30

40

【0028】

上記高分子固体電解質又はゲル電解質において、電解質塩としては、例えば、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、過塩素酸リチウム等が好適に用いられる。これら電解質塩は、高分子固体電解質又はゲル電解質において、通常、1~50重量%の範囲で用いられる。

【0029】

但し、本発明において、高分子固体電解質を形成する高分子物質やゲルを形成する非水溶媒や電解質塩として用いられるリチウム塩は、上記例示に限定されるものではない。

50

また、上記電解質塩は、用いる溶媒の種類や量に応じて適宜に決定される。

【0030】

本発明によれば、上述した高分子固体電解質とゲル電解質はいずれも、極性を有する部位を含むことが好ましい。ここに、極性を有する部位とは、好ましくは、酸素原子、窒素原子、硫黄原子又はリン原子を含む部位をいい、例えば、水酸基、カルボキシル基、ケトン基、エーテル基、エステル基、アミン基、チオエーテル基、ホスフィン基等を具体例として挙げるができる。但し、本発明において、極性を有する部位は、上記例示に限定されるものではない。

【0031】

高分子固体電解質、ゲル電解質いずれも、密度が小さく、柔軟であるので、これらを前記実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層として用いることによって、軽量で、形状の自由性に富む実用性にすぐれた非水リチウムイオン二次電池を得ることができる。特に、上述したように、極性を有する部位を含む高分子固体電解質を用いるときは、高分子固体電解質内でのリチウムイオンの解離が促進され、また、極性を有する部位を含むゲル電解質を用いるときは、非水溶媒に対する膨潤性が向上するので、リチウムイオン伝導性層のイオン伝導性が向上して、レート特性にすぐれた非水リチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0032】

更に、遷移金属イオンや電解液ラジカルは、リチウムイオンと比べて、高分子固体電解質やゲル電解質内の極性部位に配位して、移動が阻害されるという理由から、リチウムイオンと比べて、前記リチウムイオン伝導層内の移動度が低く、濃度拡散や熱拡散等による電極間の移動がより一層抑制される。

【0033】

本発明によれば、上述したような実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層、好ましくは、固体高分子電解質又はゲル電解質は、少なくとも前記正極、多孔質セパレータ膜又は負極のいずれかに担持され、好ましくは、多孔質セパレータ膜に担持される。固体高分子電解質又はゲル電解質が多孔質セパレータ膜に担持される場合は、それらは多孔質セパレータ膜の一方の表面に担持されてもよく、両方の表面に担持されてもよい。

【0034】

多孔質セパレータ膜の表面は正極又は負極の表面よりも平滑であるので、正極又は負極に担持させる場合に比べて、一層、薄膜化したリチウムイオン伝導層を担持させることができるので、レート特性にすぐれ、負極表面への析出物が低減され、充放電効率が高く、充放電を繰り返しても、容量の劣化が少なく、レート特性の劣化が抑制された非水リチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0035】

このように、固体高分子電解質を多孔質セパレータ膜に担持させるには、一例を挙げれば、固体高分子電解質をアセトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等の適宜の有機溶剤に溶解させて溶液とし、この溶液を多孔質セパレータ膜の基材をなす多孔質フィルムの表面にキャストイングやスプレー塗布し、又は上記溶液中に多孔質フィルムを含浸させた後、乾燥して、用いた有機溶剤を除去して、多孔質フィルムの表面に固体高分子電解質層を形成し、積層すればよい。また、別の方法として、固体高分子電解質を溶融押出によってフィルムに成形し、このフィルムを基材多孔質フィルムに熱ラミネート等によって張り合わせてもよい。

【0036】

ゲル電解質の場合は、ゲル電解質において網目構造を形成するための重合体の層を上記したと同じ方法にて多孔質フィルムの表面に形成し、積層した後、これを電池容器に仕込み、これに電解液を注入して、電池に組み込めば、上記多孔質フィルム表面の重合体の層は、電解質塩を含む電解液によって膨潤して、ゲル電解質を形成する。このようにして、電池の組み立て時にゲル電解質を多孔質セパレータ膜に担持させることができる。

【実施例】

10

20

30

40

50

【0037】

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。以下において、多孔質セパレータ膜の物性と電池特性と複合化セパレータに担持させた架橋メチルメタクリレート/4-ヒドロキシブチルアクリレート共重合体のゲル分率は以下のようにして評価し、又は測定した。

【0038】

(多孔質セパレータ膜の厚み)

1/10000 mmシックネスゲージによる測定と多孔質セパレータ膜(多孔質フィルム)の断面の10000倍走査型電子顕微鏡写真に基づいて求めた。

【0039】

(多孔質セパレータ膜の空孔率)

多孔質セパレータ膜の単位面積 S (cm²)当たりの重量 W (g)、平均厚み t (cm)及び多孔質フィルムを構成する樹脂の密度 d (g/cm³)から下式にて算出した。

$$\text{空孔率}(\%) = (1 - (W / S / t / d)) \times 100$$

【0040】

(多孔質セパレータ膜の通気度)

JIS P 8117に準拠して求めた。

【0041】

(突き刺し強度)

カトーテック(株)製圧縮試験機KES-G5を用いて突き刺し試験を行った。測定により得られた荷重変位曲線から最大荷重を読みとり、突き刺し強度とした。針は直径1.0 mm、先端の曲率半径0.5 mmのものを用いて、2 cm/秒の速度で行った。

【0042】

(ゲル分率)

重量 W_0 の共重合体を担持させた複合化セパレータの重量を測定した後、これを酢酸エチル中で24時間振盪して、未架橋共重合体を溶出させた。複合化セパレータを酢酸エチルから取り出し、乾燥させた後、その重量を測定して、複合化セパレータ上に残存している共重合体(架橋共重合体)の重量 W を求めて、ゲル分率を $(W / W_0) \times 100$ によって求めた。

【0043】

参考例1

(電極シートの調製)

正極活物質であるコバルト酸リチウム(日本化学工業(株)製セルシードC-10)85重量部と導電助剤であるアセチレンブラック(電気化学工業(株)製デンカブラック)10重量部とバインダーであるフッ化ビニリデン樹脂(呉羽化学工業(株)製KFポリマーL1120)5重量部を混合し、これを固形分濃度15重量%となるように、N-メチル-2-ピロリドンを用いてスラリーとした。

【0044】

このスラリーを厚み20 μmのアルミニウム箔(集電体)上に厚み200 μmに塗布し、80 °Cで1時間、120 °Cで2時間乾燥した後、ロールプレスにて加圧して、活物質層の厚みが100 μmのシートを得、これを42 mm角に裁断して、正極シートとしての使用に供した。

【0045】

また、負極活物質であるメソカーボンマイクロビーズ(大阪ガスケミカル(株)製MCMB6-28)80重量部と導電助剤であるアセチレンブラック(電気化学工業(株)製デンカブラック)10重量部とバインダーであるフッ化ビニリデン樹脂(呉羽化学工業(株)製KFポリマーL1120)10重量部を混合し、これを固形分濃度15重量%となるように、N-メチル-2-ピロリドンを用いてスラリーとした。

【0046】

10

20

30

40

50

このスラリーを厚み 20 μm の銅箔 (集電体) 上に厚み 200 μm に塗布し、80 で 1 時間乾燥し、120 で 2 時間乾燥した後、ロールプレスにて加圧して、活物質層の厚みが 100 μm の負極シート得、これを 44 mm 角に裁断して、負極シートとしての使用に供した。

【0047】

参考例 2

(対照電池の作製)

厚さ 16 μm 、空孔率 40%、通気度 300 秒 / 100 cc、突き刺し強度 3.0 N のポリエチレン樹脂製の多孔質フィルムを多孔質セパレータ膜 (以下においても同じである。) として用意した。前記参考例 1 で得た負極シート、上記多孔質セパレータ膜及び前記参考例 1 で得た正極シートをこの順序に積層した。この積層体をアルミニウムラミネートパッケージに仕込んだ後、パッケージ内に 1.0 モル / L 濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート / ジエチルカーボネート (重量比 1 / 1) 混合溶媒からなる電解液を注液し、次いでパッケージを封口して、リチウムイオン二次電池 A を対照電池として組み立てた。

【0048】

製造例 1

ポリエチレンオキシド (Aldrich 製、平均分子量 90000) をアセトニトリルに 10% 重量濃度に溶解させると共に、この溶液にヘキサフルオロリン酸リチウムを上記ポリエチレンオキシドのエーテル酸素に対するリチウム原子の比が 0.05 となるように加えて、ポリマー溶液 1 を調製した。

【0049】

製造例 2

ポリ (フッ化ビニリデン / ヘキサフルオロプロピレン) 共重合体 (エルファトケム製カイナー (Kynar) 2801) 10 g を N - メチル - 2 - ピロリドン 90 g に溶解させて、10 重量% 濃度のポリマー溶液 2 を調製した。

【0050】

製造例 3

還流冷却管を備えた 500 mL 容量の三口フラスコにメチルメタクリレート 95 g、4 - ヒドロキシブチルアクリレート 5 g、酢酸エチル 67 g 及び N, N' - アゾビスイソブチロニトリル 0.2 g を投入し、窒素ガスを導入しながら、30 分間攪拌混合した後、温度 64 でラジカル重合を行なった。

【0051】

約 1 時間経過したとき、ラジカル重合が進行して、反応混合物の粘度が上昇し始めた。そのまま、8 時間重合を続けた後、約 40 まで冷却し、再び、N, N' - アゾビスイソブチロニトリル 0.1 g を加え、70 に再度加熱して、更に、8 時間後重合を行なった。この後、約 40 まで冷却し、酢酸エチル 166 g を加え、全体が均一になるまで攪拌混合して、メチルメタクリレート / 4 - ヒドロキシブチルアクリレート共重合体の酢酸エチル溶液を得た。

【0052】

このようにして得たメチルメタクリレート / 4 - ヒドロキシブチルアクリレート共重合体の酢酸エチル溶液 20 g と架橋剤ベンゾイルパーオキサイド 0.06 g を酢酸エチル 3.94 g に溶解させて、25 重量% 濃度のポリマー溶液 3 を調製した。

【0053】

実施例 1

ポリマー溶液 1 にアセトニトリルを加え、室温下、不活性ガス雰囲気中で攪拌して、濃度 8.3% の均一なポリマー溶液を得た。このようにして得られたポリマーの溶液を多孔質セパレータ膜の片面にワイヤーバー (#20) にて塗布した後、50 で加熱乾燥して、アセトニトリルを揮散させた。かくして、多孔質セパレータ膜の片面に厚み 0.5 μm の高分子固体電解質層を実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層として担持させた複合化

10

20

30

40

50

セパレータを得た。

【0054】

次いで、上記複合化セパレータをその基材樹脂フィルムが前記参考例1で得た負極シートに対向し、上記基材樹脂フィルム上の高分子固体電解質が前記参考例1で得た正極シートに対向するように積層して、積層体を得た。この積層体をアルミニウムラミネートパッケージ内に仕込み、次いで、1.0モル/L濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート(重量比1/1)混合溶媒からなる電解液を注液し、次いで、パッケージを封口して、リチウムイオン二次電池Bを組み立てた。

【0055】

10

実施例2

ポリマー溶液2にN-メチル-2-ピロリドンを加え、室温で攪拌して、濃度8.3%の均一なポリマー溶液を得た。得られた溶液を多孔質セパレータ膜の片面にワイヤーバー(#20)にて塗布した後、60℃で加熱乾燥して、N-メチル-2-ピロリドンを揮散させた。かくして、多孔質セパレータ膜の片面に厚み0.5μmのポリ(フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体層を担持させた複合化セパレータを得た。

【0056】

次いで、上記複合化セパレータをその基材樹脂フィルムが前記参考例1で得た負極シートに対向し、上記基材樹脂フィルム上の共重合体層が前記参考例1で得た正極シートに対向するように積層して積層体を得た。この積層体をアルミニウムラミネートパッケージ内に仕込んだ後、1.0モル/L濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート(重量比1/1)混合溶媒からなる電解液を注液し、次いで、パッケージを封口して、リチウムイオン二次電池Cを組み立てた。

20

【0057】

このリチウムイオン二次電池において、ポリ(フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体層は、リチウム塩を含む電解液によって膨潤してゲル電解質、即ち、リチウムイオン伝導層として機能する。

【0058】

実施例3

ポリマー溶液3に酢酸エチルを加え、室温で攪拌して、濃度8.3%の均一なポリマー溶液を得た。得られた溶液を多孔質セパレータ膜の片面にワイヤーバー(#20)にて塗布した後、60℃で加熱乾燥して、酢酸エチルを揮散させ、次いで、これを90℃の恒温器に168時間投入して、メチルメタクリレート/4-ヒドロキシブチルアクリレート共重合体を架橋させた。かくして、多孔質セパレータ膜の片面に厚み0.5μmの架橋した共重合体層を担持させた複合化セパレータを得た。この架橋した共重合体のゲル分率は58.3%であった。

30

【0059】

次いで、この複合化セパレータをその基材樹脂フィルムが前記参考例1で得た負極シートに対向し、上記基材樹脂フィルム上の架橋した共重合体層が前記参考例1で得た正極シートに対向するように積層して積層体を得た。この積層体をアルミニウムラミネートパッケージ内に仕込んだ後、1.0モル/L濃度でヘキサフルオロリン酸リチウムを溶解させたエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート(重量比1/1)混合溶媒からなる電解液を注液し、次いで、パッケージを封口して、リチウムイオン二次電池Dを組み立てた。

40

【0060】

このリチウムイオン二次電池において、上記架橋した共重合体層は、リチウム塩を含む電解液によって膨潤してゲル電解質、即ち、リチウムイオン伝導層として機能する。

【0061】

上記複合化セパレータに担持させた架橋した共重合体層の表面の走査電子顕微鏡写真を図1に示すように、実質的に無孔性である。

【0062】

50

実施例 4

実施例 3 において、複合化セパレータの基材樹脂フィルム上に担持させた架橋した共重合体層が前記参考例 1 で得た負極シートに対向し、基材樹脂フィルムが前記参考例 1 で得た正極シートに対向するように、複合化セパレータを正負の電極シートと積層して積層体を得た以外は、実施例 3 と同様にして、リチウムイオン二次電池 E を組み立てた。このリチウムイオン二次電池 E は、架橋した共重合体層が負極シート側に位置する以外は、前記リチウムイオン二次電池 D と同じである。

【 0 0 6 3 】

比較例 2

実施例 3 において、ポリマー溶液 3 に N - メチル - 2 - ピロリドン を 1 0 重量部となるように加え、濃度 8 . 3 % の均一なポリマー溶液を調製した。これを実施例 3 と同様にして、多孔質セパレータ膜に塗布した後、酢酸エチルと N - メチル - 2 - ピロリドンを揮散させ、次いで、これを 9 0 ° の恒温器に 1 6 8 時間投入して、メチルメタクリレート / 4 - ヒドロキシブチルアクリレート共重合体を架橋させ、かくして、片面に厚み 0 . 5 μ m の架橋した共重合体層を多孔質セパレータ膜に担持させて、複合化セパレータを得た。上記架橋した共重合体のゲル分率は 5 7 . 9 % であった。この複合化セパレータを用いた以外は、実施例 3 と同様にして、リチウムイオン二次電池 F を作製した。

【 0 0 6 4 】

この複合化セパレータにおいては、溶媒が沸点の相違する酢酸エチルと N - メチル - 2 - ピロリドンとからなるポリマー溶液を多孔質セパレータ膜に塗布し、それら溶媒を揮散させ、加熱して、上記共重合体を架橋させたので、架橋した共重合体層の表面は、その走査電子顕微鏡写真を図 2 に示すように、1 ~ 5 μ m 程度の孔を有している。

【 0 0 6 5 】

上記実施例 1 ~ 4、比較例 1 及び 2 にて得られたラミネートシール型リチウムイオン二次電池 A ~ F について、一定温度 (2 5 °) の下、0 . 2 C m A のレートにて 3 回充放電を行い、3 回目の放電容量を初期放電容量として求めた。また、3 回目の充放電効率を初期充放電効率として求めた。その後、0 . 2 C m A で充電し、次いで、2 C m A で放電して、2 C m A 放電容量を求め、前記初期放電容量に対する 2 C m A 放電容量の百分率 (%) にて初期レート特性を評価した。

【 0 0 6 6 】

その後、1 C m A で充電し、1 C m A で放電することを 1 サイクルとし、3 0 0 サイクル充放電を繰り返した。1 C m A の充放電を開始した 1 サイクル目の放電容量に対する 3 0 0 サイクル目の放電容量の百分率 (%) にて容量維持率を評価した。また、3 0 0 サイクルの平均充放電効率を平均効率として評価した。この後、0 . 2 C m A で充電し、0 . 2 C m A で放電し、3 0 0 サイクル目の 1 C m A 放電容量に対する 0 . 2 C m A の百分率 (%) にて、充放電を繰り返した後のレート特性を評価した。結果を表 1 に示す。

【 0 0 6 7 】

10

20

30

【表 1】

	ガーレ値 (秒/100cc)	初期特性			300サイクル後の特性		
		放電容量 (mAh)	充放電効率 (%)	レート特性 (2C/0.2C) (%)	容量維持率 (%)	平均効率 (%)	レート特性 (1C/0.2C) (%)
比較例 1	300	50.4	97.7	80.9	57.1	99.2	73.9
実施例 1	10000以上	51.1	97.9	79.9	71.4	99.6	90.2
実施例 2	10000以上	52.5	97.8	80.4	72.4	99.7	92.1
実施例 3	10000以上	51.2	98.1	79.5	79.5	99.8	94.4
実施例 4	10000以上	49.2	98.1	80.2	64.5	99.4	89.5
比較例 2	530	50.2	97.5	79.0	49.0	99.1	71.3

【0068】

表 1 に示す結果から、本発明によるリチウムイオン二次電池は、初期放電容量、初期充放電効率及び初期レート特性の劣化が少なく、高容量且つ高出力を有する。また、サイクル試験中の充放電効率が向上したため、充放電を繰り返しても、容量の劣化が少なく、長

10

20

30

40

50

期信頼性にすぐれたリチウムイオン二次電池を得ることができる。

【0069】

実施例5～11

実施例3において、ポリマー溶液3に酢酸エチルを加え、室温で攪拌して、それぞれポリマー濃度が2.1%、3.2%、4.3%、8.4%、16%、22%及び25%の均一なポリマー溶液を得た。

【0070】

このようにして得られたそれぞれのポリマー溶液を多孔質セパレータ膜の片面にワイヤーバー(#20)にて塗工した後、60℃で加熱乾燥して、酢酸エチルを揮散させ、次いでこれを90℃の恒温器に168時間投入して、前記共重合体を架橋し、かくして、片面にそれぞれ厚み0.010μm、0.050μm、0.10μm、0.50μm、1.0μm、2.0μm及び2.2μmの架橋した共重合体層を担持させた複合化セパレータを得た。これらの複合化セパレータにおいて、架橋した共重合体のゲル分率はそれぞれ、48.3%、50.2%、64.4%、58.3%、67.7%、55.0%及び44.5%であった。これらの複合化セパレータをそれぞれ用いて、実施例3と同様にして、リチウムイオン二次電池G～Mをそれぞれ組み立てた。但し、実施例3のリチウムイオン二次電池Dと実施例8のリチウムイオン二次電池Jは同じものである。

【0071】

上記リチウムイオン二次電池G～Mについて、前記と同じ方法にて電池特性を評価した。結果を表2に示す。

【0072】

10

20

【表 2】

	リチウムイオン 伝導層の厚み (μm)	初期特性			300サイクル後の特性		
		放電容量 (mAh)	充放電効率 (%)	レート特性 (2C/0.2C) (%)	容量維持率 (%)	平均効率 (%)	レート特性 (1C/0.2C) (%)
実施例 5	0.01	51.0	98.9	80.5	72.0	99.4	94.5
実施例 6	0.05	51.3	97.8	80.0	75.0	99.5	92.1
実施例 7	0.10	50.3	98.0	80.1	77.7	99.5	93.3
実施例 8	0.50	51.2	98.1	79.5	79.5	99.8	94.4
実施例 9	1.0	49.8	98.3	79.4	78.2	99.7	92.2
実施例 10	2.0	50.0	97.7	78.0	79.4	99.6	91.3
実施例 11	2.2	49.9	98.0	77.5	79.3	99.7	85.2

【0073】

表 2 に示す結果から明らかなように、本発明によれば、多孔質セパレータ膜に担持させた実質的に無孔性にリチウムイオン伝導層の厚みが $0.01 \sim 2.2 \mu\text{m}$ の範囲、より好ま

10

20

30

40

50

しくは、 $0.01 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲、最も好ましくは、 $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ の範囲にあるとき、特に、高容量でレート特性にすぐれ、充放電を繰り返しても、充放電効率が高く、しかも、容量の劣化が少なく、レート特性の劣化も抑制された非水リチウムイオン二次電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

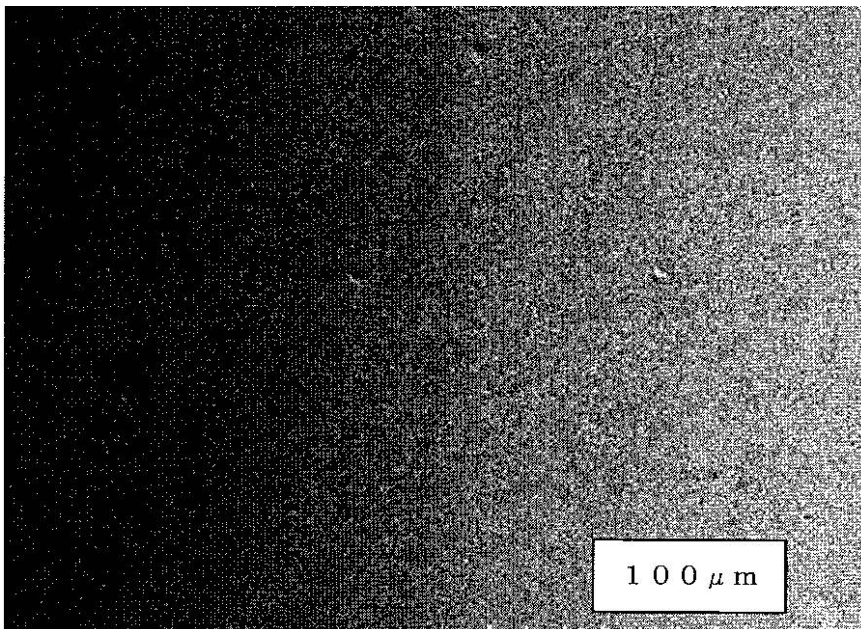
【0074】


【図1】多孔質セパレータ膜上に担持させた実質的に無孔性のリチウムイオン伝導層の一例としての架橋ポリマー層の表面の走査型電子顕微鏡写真である。

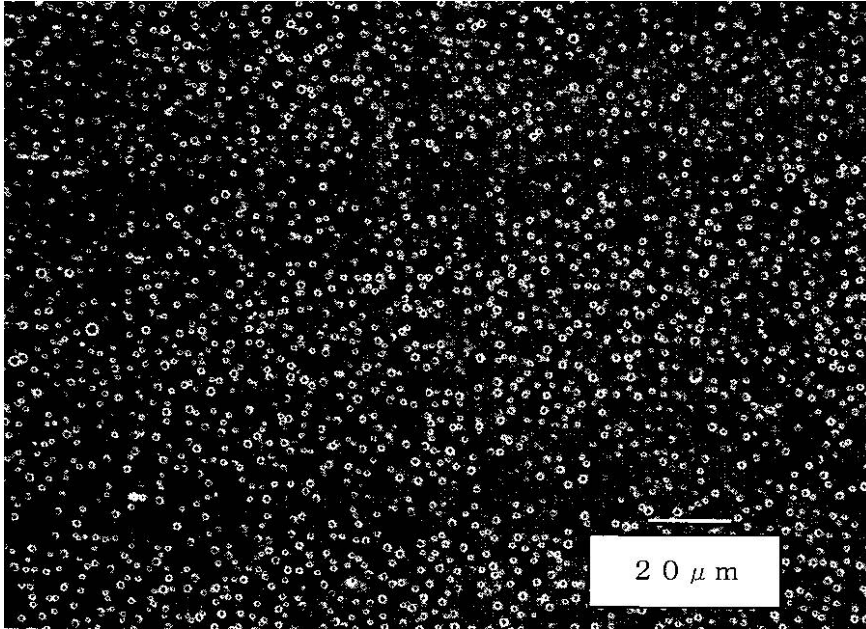
【図2】多孔質セパレータ膜上に担持させた比較例としての有孔性の架橋ポリマー層の表面の走査型電子顕微鏡写真である。

10

【図1】



【 2】



フロントページの続き

審査官 川村 裕二

- (56)参考文献 特開2007-123254(JP,A)
特開平09-293518(JP,A)
特開2001-110449(JP,A)
特開2007-087958(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16
H01M 10/0525
H01M 10/0565