

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4251760号
(P4251760)

(45) 発行日 平成21年4月8日 (2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月30日 (2009.1.30)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/36 (2006.01)

H O 1 M 10/00 1 1 O

H O 1 M 2/02 (2006.01)

H O 1 M 10/00 1 O 3

H O 1 M 6/18 (2006.01)

H O 1 M 2/02 K

H O 1 M 6/22 (2006.01)

H O 1 M 6/18 E

H O 1 M 6/22 C

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-161012 (P2000-161012)
 (22) 出願日 平成12年5月30日 (2000.5.30)
 (65) 公開番号 特開2001-338690 (P2001-338690A)
 (43) 公開日 平成13年12月7日 (2001.12.7)
 審査請求日 平成17年7月1日 (2005.7.1)

(73) 特許権者 000001889
 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 100101823
 弁理士 大前 要
 (72) 発明者 市橋 明
 大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
 洋電機株式会社内

審査官 結城 佐織

(56) 参考文献 特開2000-149658 (JP, A)

(58) 調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 10/40

(54) 【発明の名称】 ゲル電解質電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極と、負極と、上記正負電極の間に多孔質フィルムと、上記正極と上記多孔質フィルムの間及び上記多孔質フィルムと上記負極との間に介在するゲル電解質とを有してなる発電体が外装体内に収容されたゲル電解質電池において、

上記ゲル電解質は、上記外装体内で加熱重合されてなるものであり、

上記ゲル電解質の骨格が、ポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物または / およびポリプロピレングリコールジメタクリレート系化合物を重合してなる重合体で構成され、

上記重合体の構成単位中のプロピレングリコールの繰返し数が、2以上、4以下であり、

上記ゲル電解質に含まれる電解液の質量が、上記重合体の質量の10倍以上である、ことを特徴とするゲル電解質電池。

【請求項 2】

上記外装体が、アルミニウム層の両面に変性ポリプロピレンからなる接着層を介してポリプロピレンからなる樹脂層が接着された構造のラミネートシートからなるものである、請求項1記載のゲル電解質電池。

【請求項 3】

上記負極が、リチウムイオンを吸蔵放出することのできる炭素材料を用いた負極である、

10

20

請求項 1 または 2 記載のゲル電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極と負極との間にゲル電解質が設けられてなる発電体を備えたゲル電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の薄型・軽量の高性能電池に対する要望の高まりに対応し、ゲル電解質を用いた電池（ゲル電解質電池）が実用化された。ゲル電解質電池は、エネルギー密度が高く、かつ液漏れし難いので、携帯機器用電源として適しているが、サイクル特性が悪いという問題を有している。この原因としては、つぎのことが考えられる。

【0003】

ゲル電解質は、重合性化合物を重合させてなる網目状の骨格内に電解液が保持された構造をしており、半固体状であるので、液体電解質に比較すると、電極 / 電解質界面における接触性が悪い。したがって、電極表面からガスが発生すると、このガスが電極と電解質との接触を大きく阻害する。また、ゲル電解質は、その性質上、通常の液体電解液に比較すると、電解質全体としてイオン伝導度が小さくなる。さらに、ゲル電解質の電解液には、有機系の非水溶液が使用されているので、この溶媒が充放電の際に酸化等を受け変質する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑みなされたものであって、サイクル特性に優れたゲル電解質電池を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

上記の課題を解決するため、請求項 1 に記載の発明は、正極と、負極と、上記正負電極の間に多孔質フィルムと、上記正極と上記多孔質フィルムの間及び上記多孔質フィルムと上記負極との間に介在するゲル電解質とを有してなる発電体が外装体内に収容されたゲル電解質電池において、上記ゲル電解質は、上記外装体内で加熱重合されてなるものであり、上記ゲル電解質の骨格が、ポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物または / およびポリプロピレングリコールジメタクリレート系化合物を重合してなる重合体で構成され、上記重合体の構成単位中のプロピレングリコールの繰返し数が、2 以上、4 以下であり、上記ゲル電解質に含まれる電解液の質量が、上記重合体の質量の 10 倍以上であることを特徴とする。

【0006】

上記の構成によれば、ゲル電解質の骨格がポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物等の重合体によって形成されているため、骨格中のメチル基により高分子鎖の分子運動が抑制され骨格の剛直性が高い。また、重合体中のプロピレングリコールの繰返し数が 2 以上 4 以下の範囲に設定されているため、ゲル電解質の網目が密となる。そして、電解液の質量を重合体の質量の 10 倍以上に設定していることから、ゲル電解質自体のイオン伝導性がよいとともに、電極との接触性がよい。したがって、上記構成のゲル電解質電池は、良質なゲル電解質が設けられているので、繰返し充放電を行っても放電容量が大きく低下せず、サイクル特性に優れたものとなる。

【0007】

上記ゲル電解質の重合体のプロピレングリコールの繰返し数は、例えば、重合体中のエステル結合を加水分解により切断した後、抽出されるポリプロピレングリコールの数平均分子量から算出して求めることができる。また、上記ゲル電解質中の電解液および重合体の質量比は、例えば、ゲル電解質より任意に切り出した試験片の質量と、その試験片を加水分解反応等を利用して分解し、その分解物から抽出される電解液の質量とを測定して

10

20

30

40

50

求めることができる。

【0008】

ここで、上記重合物は、外装体内で熱により重合されたものである。

【0009】

この構成によれば、熱の良好な伝導性により重合反応の均一化が図れ、粗密が生じていない均質な骨格となる。そのため、骨格内に保持される電解液も均一に分散した状態となり、その結果、放電容量が安定化され、より一層サイクル特性が改善されたものとなる。

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、上記外装体が、アルミニウム層の両面に変性ポリプロピレンからなる接着層を介してポリプロピレンからなる樹脂層が接着された構造のラミネートシートからなるものであることを特徴とする。

10

【0010】

請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の発明において、負極がリチウムイオンを吸蔵放出することのできる炭素材料を用いた負極であることを特徴とする。

【0011】

上記の構成によれば、軽量で高エネルギー密度といった利点に加えて、良好なサイクル特性をも備えたりチウムイオン二次電池となる。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明の実施の一形態であるラミネート外装体を用いたゲル電解質電池について、実施例に基づいて具体的に説明する。

20

【0013】

(実施例1)

図1～図5を参照しながら実施例1の電池の概要を説明する。図1は、このゲル電解質電池の外観を示す正面図である。図2は、ラミネート外装体の収納空間を示す断面図である。図3は、ラミネート外装体を構成するラミネート材の積層構造を示す断面図である。図4は、ラミネート外装体内に収納する発電素体（ゲル電解質が配置されていないもの）の構造を示す断面図であり、図5は、この発電素体の斜視図である。

【0014】

図1、図2に示すように、この電池は、上下端と中央部とが封止部4a・4b・4cで封口されてなるラミネート外装体3の収納空間2に、ゲル電解質を介して正負電極が対向配置されてなる発電体が収納された構造をしている。なお、図4、図5はゲル電解質を配置する前の図（発電素体1）であるが、ゲル電解質が配置された発電体も概ねこの図と同様である。以下、各部材毎にその内容を説明する。

30

【0015】

(1) 正極の作製

正極活物質としてのコバルト酸リチウムと、導電剤としての黒鉛粉末およびケッチェンブラックと、結着剤としてのフッ素樹脂(PVdF)とを、90:3:2:5の質量比で混合したものを、ドクターブレード法により、厚み20μmのアルミニウム箔からなる正極集電体22の片面に塗布した。その後、150℃で加熱処理して、厚み80μm、表面積52cm²の活物質層9を有する正極5を作製した。

40

【0016】

(2) 負極の作製

負極活物質としての黒鉛粉末〔X線回折法による(002)面の面間隔 d_{002} が3.356Å、結晶子厚み L_c 値が800Å以上、平均粒子径8μm〕と、結着剤としてのフッ素樹脂(PVdF)とを、95:5の質量比で混合したものを、ドクターブレード法により、厚み16μmの銅箔からなる負極集電体23の片面に塗布した。その後、150℃で加熱処理して、厚み65μm、表面積58cm²の負極活物質層10を有する負極6を作製した。

【0017】

(3) ラミネート外装体の作製

50

アルミニウム層 1 1 (厚み 30 μm) の両面に、各々、変性ポリプロピレンからなる接着剤層 1 2・1 2 (厚み 5 μm) を介してポリプロピレンからなる樹脂層 1 3・1 3 (厚み 30 μm) が接着された構造のラミネートシートを準備し、両端を重ね合わせ、その重ね合わせ部を接着し筒状体を形成した (図 2 参照)。

【0018】

(4) ゲル電解質用の液状組成物の作製

まず、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの混合溶媒 (体積比で 40 : 60) に、 LiPF_6 を 1 M (モル/リットル) の割合で溶かすことにより、電解液を準備し、この電解液に、ポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物として構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が 2 であるジプロピレングリコールジアクリレートを、質量比で、1.5 (電解液) : 1 (ポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物) の割合で混合した。さらに、この混合液に、重合開始剤として t -ヘキシルパーオキシピバレートを 0.5 質量% (5000 ppm) 添加して、ゲル電解質用の液状組成物を作製した。

10

【0019】

なお、本発明では、上記ジプロピレングリコールジアクリレートに限定されず、構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が 2 以上 4 以下であるポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物が用いられる。また、このようなポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物に代えて、構成単位中のプロピレングリコールの繰り返し数が 2 以上 4 以下であるポリプロピレングリコールジメタクリレート系化合物を用いてもよく、このポリプロピレングリコールジメタクリレート系化合物とポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物とを併用してもよい。このようなポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物等は、電解液中の溶媒に溶解しやすく、また加熱等により容易に重合させることができる。

20

【0020】

上記ポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物等は、プロピレンオキサイドと、アクリル酸等を用い、従来公知の各種の方法により製造することができる。なかでも、プロピレングリコールの繰り返し数を特定の範囲に設定することを考慮して、つぎのようにして製造することが好ましい。すなわち、まず、プロピレンオキサイドと、リビング重合開始剤 (テトラフェニルポリフィリンアルミニウムクロリド等) とを準備する。ついで、両者を所定の配合割合で配合した後、リビング重合を行うことにより、分子量が比較的揃ったポリプロピレングリコールを得る。そして、このポリプロピレングリコールを用い、アクリル酸等とエステル反応させる等することにより、ポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物等を得ることができる。

30

【0021】

上記液状組成物中の電解液としては、上記のものに限定されるものではなく、例えばエチレンカーボネート、ピニレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチロラクトン等の有機溶媒や、これらと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、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、エトキシメトキシエタン等の低沸点溶媒との混合溶媒に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の溶質を溶かした溶液等を用いることができる。

40

【0022】

そして、上記電解液の質量は、イオン伝導性、電極との接触性等の観点から、重合物の質量の 10 倍以上にし、特に 10 倍 ~ 20 倍の範囲内にするのが好ましい。

【0023】

(5) 電池の組み立て

上記正極 5 と負極 6 にそれぞれ正負極集電タブ 7・8 を取り付け付けた後、これらの電極を、ポリエチレン製の多孔質フィルム 2 1 を間に挟み込んだ状態で、正負極活物質面を対向させ重ね合わせて発電素体 1 を構成した。これを上記外装体 3 の収納空間 2 内に挿入した。

50

その後、外装体 3 の封口部 4 a を熱溶着し、外装体 3 の収納空間 2 内にゲル電解質用の液状組成物を 3 m l 注入した。ついで、外装体 3 の封口部 4 b を熱溶着した後、6 0 で 3 時間加熱し、液状組成物を重合硬化した。これにより、電池容量が 1 5 0 m A h であるゲル電解質電池を作製した。

【 0 0 2 4 】

上記で作製したゲル電解質電池について、下記に示す方法で、サイクル特性を評価した。

【 0 0 2 5 】

(サイクル特性)

2 5 において、1 C (1 5 0 m A h) 定電流、4 . 2 V 定電圧で充電を行った後、1 C 定電流で放電終止電圧が 2 . 7 5 V になるまで放電を行うサイクル試験を行い、1 サイクル目の放電容量と 1 0 0 サイクル目の放電容量を測定した。そして、これらの測定値から、容量残存率 $\{ (1 0 0 \text{ サイクル目の放電容量} / 1 \text{ サイクル目の放電容量}) \times 1 0 0 \}$ を求めた。

【 0 0 2 6 】

(結果)

1 サイクル目の放電容量は 1 5 0 m A h であり、1 0 0 サイクル目の放電容量は 1 4 9 m A h であり、容量残存率は 9 9 % であった。この結果より、実施例 1 の電池は、サイクル特性に優れていることが確認できた。

【 0 0 2 7 】

< 実験の部 >

上記の結果を踏まえて、実験の部においては、重合物中のプロピレングリコールの繰り返し数とサイクル特性との関係、重合物および電解液の質量比とサイクル特性との関係との関係を調べた。

【 0 0 2 8 】

〔 実験 1 : プロピレングリコールの繰り返し数についての検討 〕

上記ポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物として、プロピレングリコールジアクリレート (繰り返し数 1) 、ジプロピレングリコールジアクリレート (繰り返し数 2) 、トリプロピレングリコールジアクリレート (繰り返し数 3) 、テトラプロピレングリコールジアクリレート (繰り返し数 4) 、ペンタプロピレングリコールジアクリレート (繰り返し数 5) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、5 種類のゲル電解質電池を作製した。そして、これらの電池を用いて、上記実施例 1 と同様な方法で、サイクル特性を調べ、その結果を下記の表 1 に示した。

【 0 0 2 9 】

【 表 1 】

繰り返し数	100 サイクル後 容量 (mAh)	100 サイクル後 容量残存率 (%)
1	96	64
2	149	99
3	142	95
4	135	90
5	116	77

【 0 0 3 0 】

表 1 の結果から、重合物のプロピレングリコールの繰り返し数が 2 ~ 4 である電池は、繰

り返し数が1および5である電池に比較し、100サイクル後容量が高く、90%を超える容量残存率を示していることがわかった。したがって、繰り返し数が2～4である電池は、サイクル特性に優れたものとなっていることがわかった。

【0031】

〔実験2：重合物と電解液の質量比についての検討〕

ジプロピレングリコールジアクリレートと電解液との質量比を、1：8、1：10、1：12、1：15、1：20にした以外は、実施例1と同様にして、5種類のゲル電解質電池を作製した。そして、これらの電池を用いて、上記実施例1と同様な方法で、サイクル特性を調べ、その結果を下記の表2に示した。

【0032】

【表2】

質量比	100 サイクル後 容量 (mAh)	100 サイクル後 容量残存率 (%)
1 : 8	113	75
1 : 10	135	90
1 : 12	144	96
1 : 15	149	99
1 : 20	145	97

【0033】

表2の結果から、電解液の質量が重合物の質量の10倍以上である電池は、8倍である電池に比較し、100サイクル後容量が高く、90%を超える容量残存率を示していることがわかった。したがって、10倍以上である電池は、サイクル特性に優れたものとなっていることがわかった。

【0034】

実験1、2より、重合物のプロピレングリコールの繰り返し数が2以上4以下で、電解液の質量が重合物の質量の10倍以上であれば、サイクル特性に優れた電池が得られることがわかった。

【0035】

〔その他の事項〕

なお、実施例1では、発電素体とゲル電解質用の液状組成物を電池ケース（ラミネート外装体）に収納した後にゲル化処理（重合硬化）を行った。

【0036】

また、本発明のゲル電解質電池は、図1～図5に示す構造に限定されず、また正極、負極等についても、上記に記載したもの限定されない。上記以外の正極活物質としては、例えば、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiFeO_2 、 LiMn_2O_4 等が使用でき、負極活物質としては、天然黒鉛や人造黒鉛等の黒鉛質材料、部分的に黒鉛構造を持つ炭素質材料等のリチウムイオンを吸蔵放出することのできる炭素材料等が使用できる。

【0037】

さらに、外装体についても、アルミニウムラミネート材からなるものに限定されない。また、5層構造に限定されるものでもない。ただし、柔軟で形状自由性が大きいことからアルミニウムラミネート材が好ましく、この場合、腐食防止性や電気絶縁性の観点から、アルミニウム層を樹脂層で覆った3層構造以上のものが好ましい。

【0038】

【発明の効果】

以上のように、本発明のゲル電解質電池は、ゲル電解質の骨格がポリプロピレングリコールジアクリレート系化合物または／およびポリプロピレングリコールジメタクリレート系化合物を重合してなる重合物で構成され、この重合物のプロピレングリコールの繰り返し数が2以上4以下であり、しかもゲル電解質に含まれる電解液の質量が重合物の質量の10倍以上に設定されているものである。そのため、良質なゲル電解質が設けられたものとなるので、充放電を繰り返しても放電容量が大きく低下せず、サイクル特性に優れた電池となる。

【0039】

特に、上記重合物が熱によって重合されたものであるので、ゲル電解質の骨格がより均質化されたものとなるため、サイクル特性により優れたものとなる。

10

【0040】

そして、上記負極がリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素原料からなる負極であれば、軽量で高エネルギー密度といった利点に加えて、良好なサイクル特性をも備えたりチウムイオン二次電池となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるゲル電解質電池の外観を示す正面図である。

【図2】ラミネート外装体の収納空間を示す断面図である。

【図3】ラミネート外装体の構成材料であるラミネート材の断面図である。

【図4】ゲル電解質電池の発電素体を示す断面模式図である。

20

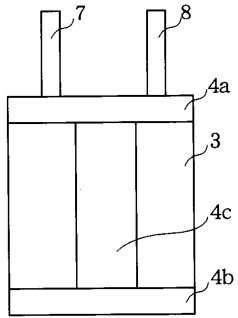
【図5】ゲル電解質電池の発電素体を示す斜視図である。

【符号の説明】

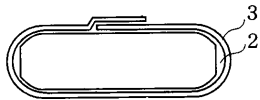
- 1 発電素体
- 2 収納空間
- 3 ラミネート外装体
- 4 a ~ c 封口部
- 5 正極
- 6 負極
- 7 正極集電タブ
- 8 負極集電タブ
- 9 正極活物質層
- 10 負極活物質層
- 21 多孔質フィルム
- 22 正極集電体
- 23 負極集電体

30

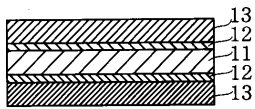
【図 1】



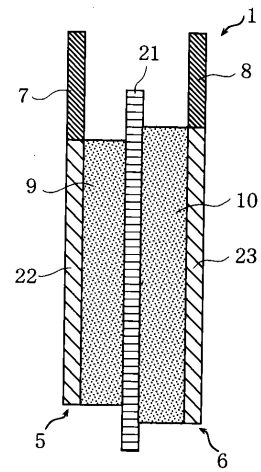
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

