

(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2015-162467

(P2015-162467A)

(43) 公開日 平成27年9月7日(2015.9.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565	4 J 1 0 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	4 J 1 2 7
HO 1 M 10/058 (2010.01)	HO 1 M 10/058	5 G 3 0 1
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A	5 H 0 2 9
HO 1 B 13/00 (2006.01)	HO 1 B 13/00 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2015-36146 (P2015-36146)	(71) 出願人	512253763 寧徳新能源科技有限公司 中国福建省寧徳市蕉城区ショウ湾鎮新港路 1 号
(22) 出願日	平成27年2月26日 (2015.2.26)	(71) 出願人	512254438 東莞新能源科技有限公司 中国広東省東莞市松山湖科技産業園区工業 西路 1 号
(31) 優先権主張番号	201410068090.8	(74) 代理人	100081053 弁理士 三俣 弘文
(32) 優先日	平成26年2月27日 (2014.2.27)	(72) 発明者	陳輝 中国福建省寧徳市蕉城区ショウ湾鎮新港路 1 号
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池及びそのゲル電解液の生成方法

(57) 【要約】

【課題】 ゲル電解液におけるモノマーとして平均分子量が大きい変性されたポリビニルアルコール及びその誘導体を含み、ゲル電解液を含有するセルの機械的強度が高く、サイクル過程でのセルの膨張を大いに低減させるリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 本発明のリチウムイオン二次電池は、液状電解液、モノマー、架橋剤及びイニシエータを含み、各組分の重量百分率が液状電解液 90～99.4%、モノマー 0.5～3%、架橋剤 0.25～0.6%、イニシエータ 0.1～1.5%であり、モノマーが変性されたポリビニルアルコール及びその誘導体であり、その平均分子量が $5 \times 10^4 \sim 1.5 \times 10^4$ g/mol であるリチウムイオン二次電池である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

液状電解液、モノマー、架橋剤及びイニシエータを含むゲル電解液において、
 前記各組成成分の重量百分率含有量は、
 液状電解液 90%～99.4%、
 モノマー 0.5%～3%、
 架橋剤 0.25%～0.6%、
 イニシエータ 0.1%～1.5%であり、
 前記モノマーは変性されたポリビニルアルコール及びその誘導体であり、前記変性され
 たポリビニルアルコール及びその誘導体の平均分子量が $5 \times 10^4 \text{ g/mol} \sim 15 \times 10^4 \text{ g/mol}$ である
 ことを特徴とするゲル電解液。

【請求項 2】

前記各組成成分の重量百分率含有量は、
 液状電解液 93%～98%；
 モノマー 1%～2%；
 架橋剤 0.75%～0.4%；
 イニシエータ 0.2%～1%である
 ことを特徴とする請求項 1 に記載のゲル電解液。

【請求項 3】

前記変性されたポリビニルアルコール及びその誘導体の平均分子量は $8 \times 10^4 \text{ g/mol} \sim 12 \times 10^4 \text{ g/mol}$ である
 ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のゲル電解液。

【請求項 4】

前記誘導体はポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール及びポリビニルホルマールの
 うちの少なくとも 1 種を含む
 ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のゲル電解液。

【請求項 5】

前記変性されたポリビニルアルコール及びその誘導体は二重結合含有シランカップリン
 グ剤で変性処理されるポリビニルアルコール及びその誘導体である
 ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のゲル電解液。

【請求項 6】

前記変性されたポリビニルアルコール及びその誘導体の生成方法として、水とエタノー
 ルの質量比（1～9）：（9～1）で混合溶媒を配合し、加熱しながら攪拌し、その後前
 記混合溶媒の総質量の 5%～30%を占めるポリビニルアルコール又はその誘導体を加え
 、完全に溶解した後、シランカップリング剤を加え、生成した油性重合体が前記混合溶媒
 から析出し、油性重合体が析出なくなると、シランカップリング剤の添加を停止し、ろ
 過して油性重合体を得られ、洗浄純化を行い、純粋なシラン変性ポリビニルアルコール又
 はその誘導体を得る

ことを特徴とする請求項 5 に記載のゲル電解液の生成方法。

【請求項 7】

前記シランカップリング剤は γ -（メタクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシラ
 ン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルジブトキシメチルシラン及びビニルジメチ
 ルエトキシシランのうちの少なくとも 1 種を含む
 ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のゲル電解液の生成方法。

【請求項 8】

前記架橋剤はジアリルカーボネート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリ
 オキシエチレンジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、N, N'-
 ーメチレンビスアクリルアミド、N, N'-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリル
 アミド、ジビニルベンゼン及びクロトン酸のうちの少なくとも 1 種を含む

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のゲル電解液の生成方法。

【請求項 9】

前記イニシエータ はアゾビスイソブチロニトリル (AIBN)、アゾビスイソヘプトニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリル、過酸化ベンゾイル (BPO)、過酸化水素、過酸化ラウロイル、イソブチリルパーオキシド及びクミルパーオキシドのうちの少なくとも 1 種を含む

ことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のゲル電解液の生成方法。

【請求項 10】

電解液、正極、負極及び前記正極と前記負極の間に介在するセパレーターを含むリチウムイオン二次電池において、前記電解液は請求項 1～9 のいずれか一項に記載の生成方法が熱開始又は光開始を経て形成されるゲル電解液である

ことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池の技術分野に属し、特に、リチウムイオン二次電池及びそのゲル電解液の生成方法に関する。

【背景技術】

【0002】

液状電解液は一般にリチウム塩、有機溶媒及び添加剤からなるものであり、リチウムイオン二次電池において非常に大切な部分となっている。しかしながら、有機溶媒が流動液体であるので、漏液のリスクが存在する。なお、液状電解液に用いられる有機溶媒は一般にカーボネート及びカルボキシレート等の物質であって、電池高温性能が良くなく、また、これらの有機溶媒そのものに燃えやすい特性が存在するため、電池に爆発等の安全上の潜在的危険がある。

【0003】

現在、重合体電解液に対して多くの研究がなされている。液状電解液の代替品として、重合体電解液は、例えば、漏液せず、高温性能に優れ、セル硬度が大きく、安全性能が良好である等のような著しい優勢を有しており、業界のリチウムイオン二次電池に対する新しい要求を満足できる。

【0004】

重合体電解液によく用いられるゲル重合体電解液は、一般に *In Situ* 熱重合法によって得られる。ゲル重合体電解液の通常の調製方法として、マイクロモノマー、液状電解液、イニシエータ を均一に混合し、セルに注入し、加熱し、ゲルにし、マイクロモノマーをイニシエータ による開始で、網目状構造を有する重合体基体になるように架橋させ、液状電解液を重合体基体の中に拘束させる。

【0005】

しかしながら、このような方法によってゲル重合体電解液を調製すれば、マイクロモノマーの重合過程で、溶媒等が存在することによる連鎖移動と連鎖終止反応のため、形成された重合体基体の平均分子量が高くない、生成された重合体基体の凝集強度が低く、セパレーター及び電極材料との接着性が悪く、セルの機械的強度が高くない、サイクル過程でセル膨張が大きく、且つ残った小分子がセルの電気化学性能に影響を与えるという欠点が存在する。

【0006】

従って、平均分子量の大きいモノマーが導入されて、凝集強度の高いゲル電解液が調製可能になり、またこの電解液を含有する電池が基本的な電気化学性能を満足させると共に、優れた機械的強度、良好なサイクル性能及び高い安全性能を備えるようにさせるゲル電解液の生成方法を提供することが確かに必要とされている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0007】

本発明は、従来の技術の欠点に対処して、平均分子量が大きいモノマーが導入されて凝集強度の高いゲル電解液が調製可能であるゲル電解液の生成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

上述した目的を達成するために、本発明は、技術的解決手段として、液状電解液、モノマー、架橋剤及びイニシエータを含み、上述した各組成成分の重量百分率含有量が、液状電解液 90%～99.4%、モノマー 0.5%～3%、架橋剤 0.25%～0.6%、イニシエータ 0.1%～1.5%であるゲル電解液を採用する。

【0009】

前記モノマーは変性されたポリビニルアルコール及びその誘導体であり、前記ポリビニルアルコール及びその誘導体の平均分子量が $5 \times 10^4 \text{ g/mol} \sim 15 \times 10^4 \text{ g/mol}$ である。

【0010】

従来の技術に比べると、本発明はゲル電解液におけるモノマーとして大平均分子量の変性されたポリビニルアルコール及びその誘導体を選んで使用しており、変性されたポリビニルアルコール及びその誘導体がイニシエータによる開始で重合して凝集強度が高く、網目状構造を有する重合体基体を形成させ、また架橋剤の架橋作用で網目状構造を有する重合体基体が更に機械的強度が高く、三次元立体ネットワーク構造を有する骨格になるように架橋し、液状電解液を骨格の中に拘束してゲル電解液を形成させる。形成された骨格の機械的強度が高いため、このゲル電解液を含有するセルの機械的強度も高くなり、サイクル過程でのセルの膨張を大いに低減させる。

【0011】

変性後のポリビニルアルコール及びその誘導体中に一定のヒドロキシル基が含有されており、イニシエータによる開始で網目状構造を有する重合体基体になるように架橋させる時、分子内水素結合又は分子外水素結合を形成させて、更に重合体基体の凝集強度を向上させることが可能である。なお、ポリビニルアルコール及びその誘導体は更に一定の接着性を有し、ゲル電解液と正極表面、負極表面又はセパレーターの間の界面結合力を向上させることができ、電池のサイクル過程での膨張を抑制可能である。もちろん、ポリビニルアルコール及びその誘導体の平均分子量が大き過ぎてはならず、大き過ぎればその溶解性が高くなると共に、重合活性が大きくなるが、ポリビニルアルコール及びその誘導体の平均分子量が小さ過ぎてもならず、溶媒等が存在するため連鎖移動と連鎖終止反応が引き起こされ、凝集強度が高い重合体基体が形成しにくくなり、残ったマイクロモノマーがセルの電気化学性能にも影響を与える。

【0012】

ただし、イニシエータの添加量が少な過ぎれば、重合反応が十分ではなく、電池の機械的性能が好ましくなくなり、イニシエータの添加量が多過ぎれば、コストが増加し、更に電気性能に例えば容量が低い等のような一定の影響を与える。

【0013】

ただし、架橋剤の添加量が少な過ぎれば、架橋反応が十分ではなく、電池の機械的性能が好ましくなくなり、架橋剤の添加量が多過ぎれば、コストが増加する。

【0014】

本発明のゲル電解液の生成方法の改良として、上述した各組成成分の重量百分率含有量は、液状電解液 93%～98%、モノマー 1%～2%、架橋剤 0.75%～0.4%、

イニシエータ 0.2%～1%である。これは好ましい生成方法となる。

【0015】

本発明のゲル電解液の生成方法の改良として、前記変性されたポリビニルアルコール及びその誘導体の平均分子量は $8 \times 10^4 \text{ g/mol} \sim 12 \times 10^4 \text{ g/mol}$ であり、好ましい選択となる。

【0016】

本発明のゲル電解液の生成方法の改良として、前記誘導体はポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール及びポリビニルホルマールのうちの少なくとも1種を含む。これらの誘導体はポリビニルアルコールをそれぞれアセタルデヒド、ブチルアルデヒド及びホルムアルデヒドとアルデヒド縮合反応させて得られるものであり、いずれも安定性が高く、強度が大きい六員環アセタール構造を有し、そのため、これらの誘導体を採用して重合させて形成する重合体基体はかなり高い凝集強度を有する。

【0017】

本発明のゲル電解液の生成方法の改良として、前記変性されたポリビニルアルコール及びその誘導体は二重結合含有シランカップリング剤で変性処理されるポリビニルアルコール及びその誘導体である。

【0018】

本発明のゲル電解液の生成方法の改良として、前記変性されたポリビニルアルコール及びその誘導体の調製方法として、まず水とエタノールの質量比(1～9)：(9～1)で混合溶媒を配合し、加熱しながら攪拌し、その後前記混合溶媒の総質量の5%～30%を占めるポリビニルアルコール又はその誘導体を加え、完全に溶解した後、所定の質量のシランカップリング剤をゆっくり加え、生成した油性重合体が前記混合溶媒から析出し、油性重合体が析出なくなると、シランカップリング剤の添加を停止し、ろ過して油性重合体を得られ、洗浄純化を行い、純粋なシラン変性ポリビニルアルコール又はその誘導体を得る。

【0019】

シランカップリング剤はゲル電解液と正極表面、負極表面又はセパレーターの間の界面接着力を著しく向上させることができ、電池のサイクル過程での膨張を効果的に抑制可能である。シランカップリング剤は加水分解後ポリビニルアルコール及びその誘導体と縮水反応して、二重結合含有変性ポリビニルアルコール及びその誘導体を得ることができる。

【0020】

本発明のゲル電解液の生成方法の改良として、前記シランカップリング剤は γ -（メタクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、ビニルジブトキシメチルシラン和ビニルジメチルエトキシシランのうちの少なくとも1種を含む。

【0021】

本発明のゲル電解液の生成方法の改良として、前記架橋剤はジアリルカーボネート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリオキシエチレンジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、N, N'-メチレンビスアクリルアミド、N, N'-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジビニルベンゼン及びクロトン酸のうちの少なくとも1種を含む。これらの架橋剤はいずれも2つ又は2つ以上の二重結合を含有しており、優れた架橋効果を有している。

【0022】

本発明のゲル電解液の生成方法の改良として、前記イニシエータはアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、アゾビスイソヘプトニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサカルボニトリル、過酸化ベンゾイル(BPO)、過酸化水素、過酸化ラウロイル、イソブチルパーオキシド及びクミルパーオキシドのうちの少なくとも1種を含む。

【0023】

ただし、液状電解液はリチウム塩、非水有機溶媒及び添加剤を含む。

10

20

30

40

50

【0024】

ただし、リチウム塩は LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBOB （リチウムビスオキサトボレート）、 LiDFOB （リチウムジフルオロオキサレートボレート）、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 及び $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のうちから選ばれる少なくとも1種である。リチウム塩のモル濃度は $0.85\text{mol/L} \sim 1.3\text{mol/L}$ である。

【0025】

非水有機溶媒はカーボネート、カルボキシレート、エーテル類化合物及び芳香族化合物のうちの少なくとも1種を含む。

【0026】

カーボネートは環状カーボネートと鎖状カーボネートを含み、環状カーボネートと鎖状カーボネートの質量比が $3:1 \sim 1:10$ である。

【0027】

環状カーボネートは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のうちの少なくとも1種であり、鎖状カーボネートはジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネート、メチルブチルカーボネート、ブチレンカーボネートのうちの少なくとも1種である。

【0028】

カルボキシレートは非置換カルボキシレート及びハロゲン化カルボキシレートを含む。非置換カルボキシレートは、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸 n -プロピル、ギ酸イソプロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸 n -プロピル、酢酸イソプロピル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン及びカプロラクトンのうちから選ばれる少なくとも1種であり、ハロゲン化カルボキシレートは、フルオロギ酸メチル、フルオロギ酸エチル、モノフルオロ酢酸メチル、ジフルオロ酢酸メチル、モノフルオロ酢酸エチル、ジフルオロ酢酸エチル、トリフルオロ酢酸エチル、フルオロギ酸プロピル、3-フルオロプロピオン酸メチル、3, 3-ジフルオロプロピオン酸メチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸メチル、3-フルオロプロピオン酸エチル、3, 3-ジフルオロプロピオン酸エチル、3, 3, 3-トリフルオロプロピオン酸エチルのうちから選ばれる少なくとも1種である。

【0029】

エーテル類化合物は非置換エーテル類化合物及びハロゲン化エーテル類化合物を含み、前記非置換エーテル類化合物は、ジブチルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジメチルテトラヒドロフランのうちから選ばれる1種又は1種以上であり、ハロゲン化エーテル類化合物は、モノフルオロジメトキシメタン、モノフルオロジメトキシエタン、モノフルオロジエトキシメタン、モノフルオロジエトキシエタンのうちから選ばれる。

【0030】

芳香族化合物はトルエン、フルオロベンゼン、 o -フルオロトルエン、トリフルオロトルエン、4-フルオロトルエン、 p -フルオロメトキシベンゼン、 o -フルオロメトキシベンゼン、 o -ジフルオロメトキシベンゼン、1-フルオロ-4- t -ブチルベンゼン、フルオロビフェニルのうちから選ばれる。

【0031】

添加剤はビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート、1, 3-プロパンスルツトンのうちの少なくとも1種を含む。添加剤の総重量は液状電解液総質量の質量百分率の $1\text{wt}\% \sim 10\text{wt}\%$ を占める。

【0032】

本発明は、電解液、正極、負極及び前記正極と前記負極の間に介在するセパレーターを含み、前記電解液が本発明に係る生成方法が熱開始又は光開始を経て形成されるゲル電解液であるリチウムイオン二次電池を提供することを別の目的とする。ただし、熱開始は好

10

20

30

40

50

ましく、且つ熱開始の温度は45～85℃である。

従来の技術に比べると、本発明のリチウムイオン二次電池のゲル電解液中に平均分子量が大きいポリビニルアルコール及びその誘導体を使用されており、本発明は基本的な電気化学性能を満足させると共に、優れた機械的強度、良好なサイクル性能及び高い安全性能を備えている。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】S1－S6及びB1の電池性能試験結果を示す表1である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

以下、具体的な実施例を参照しながら本発明及びその有用な効果をより詳しく説明するが、本発明の具体的な実施形態はこれらに限定されているものではない。

実施例1

【0035】

本実施例は、液状電解液、モノマー、架橋剤及びイニシエータを含み、上述した各組成成分の重量百分率含有量が、

液状電解液 97.4%、

モノマー 1.7%、

架橋剤 0.3%、

イニシエータ 0.6%であるゲル電解液の生成方法を提供した。

【0036】

ただし、モノマーはγ-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシランで変性処理される、平均分子量が 9×10^4 g/molのポリビニルアルコールであり、架橋剤はトリメチロールプロパントリアクリレートであり、イニシエータは過酸化ベンゾイルであり、液状電解液の組成としてEC:PC:DEC:LiPF₆:VCは25:35:25:12.5:2.5であり、液状電解液はC1と記録された。

【0037】

調製時、まず平均分子量が 9×10^4 g/mol、ケン化度が75%のポリビニルアルコールを選んで用い、その後水とエタノールの質量比1:9で混合物を配合し、加熱しながら攪拌し、水とエタノールの混合物の総質量の10%を占めるポリビニルアルコールを加え、完全に溶解した後、加熱しながら攪拌し、所定の質量のγ-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシランをゆっくり加え、生成した油性重合体が水とエタノールの混合物から析出し、重合体が析出なくなると、γ-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシランの添加を停止し、ろ過して重合体を得られ、洗浄純化を行い、γ-(メタクリロイルオキシ)プロピルトリメトキシシランで変性された純粋なポリビニルアルコールマクロモノマーL1の粉末を得た。

【0038】

液状電解液C1、マクロモノマーL1及びトリメチロールプロパントリアクリレートを質量比97.4:1.7:0.3で原料として準備した。完全に澄んだ透明溶液が形成されるまで、97.4 gの液状電解液C1を50℃で加熱し、1.7 gのマクロモノマーL1をゆっくり加え、室温まで冷却させ、更に0.3 gのトリメチロールプロパントリアクリレートを加え、均一に攪拌し、更に0.6 gのイニシエータであるBPOを加え、清澄液になるまで継続的に攪拌し、静置して使用待ちとし、ゲル電解液前駆体を得られた。

【0039】

従来の工程に従って負極板と正極板を製作し、次に従来の電池の巻き付け工程に従ってセパレーターが正極板と負極板の間にあるようにさせ、セルを製作し、バークし、注液待ちとした。

【0040】

上述したゲル電解液前駆体液をバーク後のセル中に注入し、電解液が膜片全体を十分に浸潤することを確保するようにシールした後24 h静置し、コールドプレスを行い、1 M

10

20

30

40

50

p a の圧力下、70℃で5hバークし、イニシエータがモノマーの重合反応を開始させるようにさせ、均一なゲルを形成させ、その後化成、整形、脱気等の工程を行い、最終的に番号がS1の成型後の電池を得た。

実施例2

【0041】

本実施例は、液状電解液、モノマー、架橋剤及びイニシエータを含み、上述した各組成成分の重量百分率含有量が、

液状電解液 96%、

モノマー 2.9%、

架橋剤 0.1%、

イニシエータ 1%であるゲル電解液の生成方法を提供した。

【0042】

ただし、モノマーはビニルトリイソプロポキシシランで変性処理される、平均分子量が 10×10^4 g/molのポリビニルブチラールであり、架橋剤はポリオキシエチレンジアクリレートであり、イニシエータはアゾビスイソブチロニトリルであり、液状電解液の組成としてEC:PC:DMC:LiBF₄:フルオロエチレンカーボネートは25:35:25:12.5:2.5であり、液状電解液はC2と記録された。

【0043】

調製時、まず平均分子量が 10×10^4 g/molのポリビニルブチラールを選んで用い、その後水とエタノールの質量比2:8で混合物を配合し、加熱しながら攪拌し、水とエタノールの混合物の総質量の20%を占めるポリビニルブチラールを加え、完全に溶解した後、加熱しながら攪拌し、所定の質量のビニルトリイソプロポキシシランをゆっくり加え、生成した油性重合体が水とエタノールの混合物から析出し、重合体が析出なくなると、ビニルトリイソプロポキシシランの添加を停止し、ろ過して重合体を得られ、洗浄純化を行い、ビニルトリイソプロポキシシランで変性された純粋なポリビニルブチラールマクロモノマーL2の粉末を得た。

【0044】

液状電解液C2、マクロモノマーL2及びポリオキシエチレンジアクリレートを質量比96:2.9:0.1で原料として準備した。完全に澄んだ透明溶液が形成されるまで、96gの液状電解液C2を50℃で加熱し、2.9gのマクロモノマーL2をゆっくり加え、室温まで冷却させ、更に0.1gのポリオキシエチレンジアクリレートを加え、均一に攪拌し、更に1gのイニシエータであるアゾビスイソブチロニトリルを加え、清澄液になるまで継続的に攪拌し、静置して使用待ちとし、ゲル電解液前駆体を得られた。

【0045】

従来の工程に従って負極板と正極板を製作し、更に従来の電池の積層工程に従ってセパレーターが正極板と負極板の間にあるようにさせ、セルを製作し、バークし、注液待ちとした。

【0046】

上述したゲル電解液前駆体液をバーク後のセル中に注入し、電解液が膜片全体を十分に浸潤することを確保するようにシールした後24h静置し、コールドプレスを行い、0.5Mpaの圧力下、80℃で5hバークし、イニシエータがモノマーの重合反応を開始させるようにさせ、均一なゲルを形成させ、その後化成、整形、脱気等の工程を行い、最終的に番号がS2の成型後の電池を得た。

実施例3

【0047】

本実施例は、液状電解液、モノマー、架橋剤及びイニシエータを含み、上述した各組成成分の重量百分率含有量が

液状電解液 99%、

モノマー 0.7%、

架橋剤 0.5%、

10

20

30

40

50

イニシエータ 0.25%であるゲル電解液を提供した。

【0048】

ただし、モノマーはビニルジブトキシメチルシランで変性処理される、平均分子量が $7 \times 10^4 \text{ g/mol}$ のポリビニルアセタールであり、架橋剤はジペンタエリスリトールペンタアクリレートであり、イニシエータはアゾビスイソバレロニトリルであり、液状電解液の組成として EC:PC:DMC:LiBF₄:PS は 25:35:25:12.5:2.5 であり、液状電解液は C3 と記録された。

【0049】

調製時、まず平均分子量が $7 \times 10^4 \text{ g/mol}$ のポリビニルアセタールを選んで用い、その後水とエタノールの質量比 3:7 で混合物を配合し、加熱しながら攪拌し、水とエタノールの混合物の総質量の 15% を占めるポリビニルアセタールを加え、完全に溶解した後、所定の質量のビニルジブトキシメチルシランをゆっくり加え、生成した油性重合体が水とエタノールの混合物から析出し、重合体が析出しなくなると、ビニルジブトキシメチルシランの添加を停止し、ろ過して重合体を得られ、洗浄純化を行い、ビニルジブトキシメチルシランで変性された純粋なポリビニルアセタールマクロモノマー L3 の粉末を得た。

【0050】

液状電解液 C3、マクロモノマー L3 及びジペンタエリスリトールペンタアクリレートを質量比 99:0.7:0.05 で原料として準備した。完全に澄んだ透明溶液が形成されるまで、99 g の液状電解液 C3 を 50℃ で加熱し、0.7 g のマクロモノマー L3 をゆっくり加え、室温まで冷却させ、更に 0.05 g のジペンタエリスリトールペンタアクリレートを加え、均一に攪拌し、更に 0.25 g のイニシエータであるアゾビスイソバレロニトリルを加え、清澄液になるまで継続的に攪拌し、静置して使用待ちとし、ゲル電解液前駆体を得られた。

【0051】

従来の工程に従って負極板と正極板を製作し、更に従来の電池の積層工程に従ってセパレーターが正極板と負極板の間にあるようにさせ、セルを製作し、バークし、注液待ちとした。

【0052】

上述したゲル電解液前駆体液をバーク後のセル中に注入し、電解液が膜片全体を十分に浸潤することを確保するようにシールした後 24 h 静置し、コールドプレスを行い、1.2 MPa の圧力下、50℃ で 5 h バークし、イニシエータがモノマーの重合反応を開始させるようにさせ、均一なゲルを形成させ、その後化成、整形、脱気等の工程を行い、最終的に番号が S3 の成型後の電池を得た。

実施例 4

【0053】

本実施例は、液状電解液、モノマー、架橋剤及びイニシエータを含み、上述した各組成成分の重量百分率含有量が

液状電解液 95.3%、

モノマー 3%、

架橋剤 0.2%、

イニシエータ 1.5% であるゲル電解液の生成方法を提供した。

【0054】

ただし、モノマーはビニルジメチルエトキシシランで変性処理される、平均分子量が $15 \times 10^4 \text{ g/mol}$ のポリビニルホルマールであり、架橋剤は N, N'-メチレンビスアクリルアミドであり、イニシエータはアゾビスイソヘプトニトリルであり、液状電解液の組成として EC:PC:DMC:LiBF₄:FEC は 25:35:25:12.5:2.5 であり、液状電解液は C4 と記録された。

【0055】

調製時、まず平均分子量が $15 \times 10^4 \text{ g/mol}$ のポリビニルホルマールを選んで用

10

20

30

40

50

い、その後水とエタノールの質量比 4 : 6 で混合物を配合し、加熱しながら攪拌し、水とエタノールの混合物の総質量の 5 % を占めるポリビニルホルマールを加え、完全に溶解した後、所定の質量のビニルジメチルエトキシシランをゆっくり加え、生成した油性重合体が水とエタノールの混合物から析出し、重合体が析出しなくなると、ビニルジメチルエトキシシランの添加を停止し、ろ過して重合体を得られ、洗浄純化を行い、ビニルジメチルエトキシシランで変性された純粋なポリビニルホルマールマクロモノマー L 4 の粉末を得た。

【0056】

液状電解液 C 4、マクロモノマー L 4 及び N, N'-メチレンビスアクリルアミドを質量比 95.3 : 3 : 0.2 で原料として準備した。完全に澄んだ透明溶液が形成されるまで、95.3 g の液状電解液 C 4 を 50 °C で加熱し、3 g のマクロモノマー L 4 をゆっくり加え、室温まで冷却させ、更に 0.2 g の N, N'-メチレンビスアクリルアミドを加え、均一に攪拌し、更に 1.5 g のイニシエータであるアゾビスイソヘプトニトリルを加え、清澄液になるまで継続的に攪拌し、静置して使用待ちとし、ゲル電解液前駆体を得られた。

【0057】

従来の工程に従って負極板と正極板を製作し、更に従来の電池の積層工程に従ってセパレーターが正極板と負極板の間にあるようにさせ、セルを製作し、バークし、注液待ちとした。

【0058】

上述したゲル電解液前駆体液をバーク後のセル中に注入し、電解液が膜片全体を十分に浸潤することを確保するようにシールした後 24 h 静置し、コールドプレスを行い、0.1 MPa の圧力下、60 °C で 5 h バークし、イニシエータがモノマーの重合反応を開始させるようにさせ、均一なゲルを形成させ、その後化成、整形、脱気等の工程を行い、最終的に番号が S 4 の成型後の電池を得た。

実施例 5

【0059】

本実施例は、液状電解液、モノマー、架橋剤及びイニシエータを含み、上述した各組成成分の重量百分率含有量が、

液状電解液 98 %、

モノマー 1 %、

架橋剤 0.6 %、

イニシエータ 0.4 % であるゲル電解液を提供した。

【0060】

ただし、モノマーはビニルジメチルエトキシシラン及びビニルトリイソプロポキシシランで変性処理される、平均分子量が 15×10^4 g/mol のポリビニルブチラールであり、架橋剤は N, N'-ジメチルアクリルアミドとジアセトンアクリルアミドの混合物であり（両者の質量比が 1 : 2）、イニシエータは過酸化ラウロイルであり、液状電解液の組成として EC : PC : DMC : LiPF₆ : FEC は 25 : 35 : 25 : 12.5 : 2.5 であり、液状電解液は C 5 と記録された。

【0061】

調製時、まず平均分子量が 15×10^4 g/mol のポリビニルブチラールを選んで用い、その後水とエタノールの質量比 5 : 5 で混合物を配合し、加熱しながら攪拌し、水とエタノールの混合物の総質量の 20 % を占めるポリビニルブチラールを加え、完全に溶解した後、所定の質量のビニルジメチルエトキシシランとビニルトリイソプロポキシシランの混合物（両者の質量割合が 1 : 1）をゆっくり加え、生成した油性重合体が水とエタノールの混合物から析出し、重合体が析出なくなると、ビニルジメチルエトキシシランとビニルトリイソプロポキシシランの混合物の添加を停止し、ろ過して重合体を得られ、洗浄純化を行い、シランで変性された純粋なポリビニルブチラールマクロモノマー L 5 の粉末を得た

10

20

30

40

50

【0062】

液状電解液C4、マクロモノマーL4及びN、N-ジメチルアクリルアミドとジアセトンアクリルアミドの混合物を質量比98：1：0.6で原料として準備した。完全に澄んだ透明溶液が形成されるまで、98gの液状電解液C5を50℃で加熱し、1gのマクロモノマーL5をゆっくり加え、室温まで冷却させ、更に0.2gのN、N-ジメチルアクリルアミド及び0.4gのジアセトンアクリルアミドを加え、均一に攪拌し、更に0.4gのイニシエータである過酸化ラウロイルを加え、清澄液になるまで継続的に攪拌し、静置して使用待ちとし、ゲル電解液前駆体を得られた。

【0063】

従来の工程に従って負極板と正極板を製作し、更に従来の電池の積層工程に従ってセパレーターが正極板と負極板の間にあるようにさせ、セルを製作し、バークし、注液待ちとした。

【0064】

上述したゲル電解液前駆体液をバーク後のセル中に注入し、電解液が膜片全体を十分に浸潤することを確保するようにシールした後24h静置し、コールドプレスを行い、0.7Mpaの圧力下、85℃で5hバークし、イニシエータがモノマーの重合反応を開始させるようにさせ、均一なゲルを形成させ、その後化成、整形、脱気等の工程を行い、最終的に番号がS5の成型後の電池を得た。

実施例6

【0065】

本実施例は、液状電解液、モノマー、架橋剤及びイニシエータを含み、上述した各組成成分の重量百分率含有量が、

液状電解液 96.7%、

モノマー 2.25%、

架橋剤 0.3%、

イニシエータ 0.75%であるゲル電解液を提供した。

【0066】

ただし、モノマーはビニルジメチルエトキシシランで変性処理される、平均分子量が 8×10^4 g/molのポリビニルホルマールであり、架橋剤はジビニルベンゼンであり、イニシエータはクミルパーオキシサイドとイソブチリルパーオキシサイドの混合物（両者の質量比が1：4）であり、液状電解液の組成としてEC：γ-BL：DEC：LiBF₄：VCは25：35：25：12.5：2.5であり、液状電解液はC6と記録された。

【0067】

調製時、まず平均分子量が 8×10^4 g/molのポリビニルホルマールを選んで用い、その後水とエタノールの質量比9：1で混合物を配合し、加熱しながら攪拌し、水とエタノールの混合物の総質量の25%を占めるポリビニルホルマールを加え、完全に溶解した後、所定の質量のビニルジメチルエトキシシランをゆっくり加え、生成した油性重合体が水とエタノールの混合物から析出し、重合体が析出しなくなると、ビニルジメチルエトキシシランの添加を停止し、ろ過して重合体を得られ、洗浄純化を行い、ビニルジメチルエトキシシランで変性された純粋なポリビニルホルマールマクロモノマーL6の粉末を得た。

【0068】

液状電解液C6、マクロモノマーL6及びジビニルベンゼンを質量比95：2.2：0.3で原料として準備した。完全に澄んだ透明溶液が形成されるまで、96.7gの液状電解液C6を50℃で加熱し、2.25gのマクロモノマーL6をゆっくり加え、室温まで冷却させ、更に0.3gのジビニルベンゼンを加え、均一に攪拌し、更に0.15gのクミルパーオキシサイド及び0.6gのイソブチリルパーオキシサイドを加え、清澄液になるまで継続的に攪拌し、静置して使用待ちとし、ゲル電解液前駆体を得られた。

【0069】

従来の工程に従って負極板と正極板を製作し、更に従来の電池の積層工程に従ってセパレーターが正極板と負極板の間にあるようにさせ、セルを製作し、バークし、注液待ちとした。

【0070】

上述したゲル電解液前駆体液をバーク後のセル中に注入し、電解液が膜片全体を十分に浸潤することを確保するようにシールした後24h静置し、コールドプレスを行い、1Mpaの圧力下、45℃で5hバークし、イニシエータがモノマーの重合反応を開始させるようにさせ、均一なゲルを形成させ、その後化成、整形、脱気等の工程を行い、最終的に番号がS6の成型後の電池を得た。

比較例1

10

【0071】

実施例1との相違点として、本比較例におけるモノマーはメタクリル酸グリシジルであり、本比較例で最終的に得られた電池の番号がB1であり、他には実施例1と同様であり、ここでもどくど述べない。

【0072】

番号がS1-S6及びB1の電池に対して以下のような性能試験を行った。

【0073】

衝撃試験(Impact)：番号がS1-S6及びB1の電池からそれぞれ10個の電池を取り、電池を完全に充電してから、くぎ打ちクランパーに固定し、UL1642試験標準に従って試験を行い、得られた結果を表1に示した。

20

【0074】

くぎ打ち試験(Nail)：番号がS1-S6及びB1の電池を完全に充電してから、くぎ打ちクランパーに固定し、直径が2.5mmの鉄くぎを使用して10mm/sの速度で電池の中央を通り抜けさせ、着火した電池の数量を統計すると共に、くぎ打ち位置の昇温曲線を監視し、昇温曲線における最大値Tmaxを記録し、得られた結果を表1に示した。

【0075】

電池サイクル性能試験：5min静置した。0.5Cで4.2Vまで定電流充電し、0.05Cまで定電圧充電した。5min静置した。0.5Cで3.0V定電流放電し、初回放電容量D0(mAh)が得られた。3min静置した後、0.5Cで4.2Vまで定電流充電し、電池厚みT1を記録し、3min静置し、0.7Cで3.0Vまで放電し、D1として記録し、以上のステップを500回サイクルし、最終回放電容量をD500(mAh)として記録し、500サイクル後の容量保持率D500/D1を計算した。電池完全充電厚みT500を記録し、500サイクル後の厚み膨張率[(T500/T1)-1]を計算し、得られた結果を図1の表1に示した。

30

【0076】

表1から分かるように、番号がB1の電池に比べて、番号がS1-S6の電池のサイクル容量保持率が高く、厚み膨張率が低く、衝撃試験に合格した電池数が多く、くぎ打ち試験での昇温が小さかった。これは本発明で分子量が大きいモノマーが使用されて、形成されたゲル電解液が高い凝集強度を有し、それにより電池の容量性能、サイクル性能及び安全性能を向上させ、電池に優れた機械的強度を持たせると共に、基本的な電気化学性能を満足させることができるからである。

40

【0077】

上述した明細書の開示及び示唆によれば、当業者は上述した実施形態を適宜に変更し修正することもできる。そのため、本発明は以上の開示と記述した具体的な実施形態に制限されるものではなく、本発明に対する修正及び変更は本発明の特許請求の範囲内にも含まれるべきである。なお、本明細書でいくつかの特定の技術用語を使用したのが、これらの技術用語は説明を容易にするためのものに過ぎず、本発明にいかなる制限も与えない。

【図 1】

図 1：番号がS1～S6及びB1の電池の性能試験結果を示す。

電池番号	初回放電D O (mAh)	500サイクル後 の容量保持率	500サイクル 後の厚み膨張率	衝撃試験に含 めた電池数	くぎ打ち試験で のTmax (°C)
B1	1620	0.8126	0.2%	3	118
S1	1650	0.8621	6.9%	6	106
S2	1666	0.8813	6.0%	10	86
S3	1671	0.9103	4.6%	10	91
S4	1681	0.9078	5.3%	8	94
S5	1675	0.9113	5.8%	8	97
S6	1695	0.9221	8.7%	7	100

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	テーマコード (参考)
C 0 8 F 8/42 (2006.01)		C 0 8 F 8/42	
C 0 8 F 290/14 (2006.01)		C 0 8 F 290/14	

(72)発明者 牛磊
中国福建省寧徳市蕉城区ショウ湾鎮新港路1号

(72)発明者 張新枝
中国広東省東莞市松山湖科技産業園区工業西路1号

(72)発明者 江輝
中国広東省東莞市松山湖科技産業園区工業西路1号

Fターム(参考) 4J100 AG02P BA03H BA77H CA01 CA31 DA01 HA09 HA62 HB39 HC80
JA15
4J127 AA03 BB041 BB081 BB151 BB221 BC031 BD051 BE091 BE09X BE221
BE22X BE571 BE57Y BE591 BE59Y BG101 BG10X BG171 BG17X BG17Y
BG191 BG19X BG371 BG37Y CB281 CB341 CC131 FA35
5G301 CA30 CD01 CE01
5H029 AJ05 AJ11 AJ12 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 AM16 CJ02
CJ08 CJ11 CJ12 HJ01 HJ11