

(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2010-97754

(P2010-97754A)

(43) 公開日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 1	5 H O 2 4
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 2 9
HO 1 M 4/50 (2010.01)	HO 1 M 4/50 1 O 1	5 H O 5 0
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/02 1 O 8	
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 O	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 21 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-266225 (P2008-266225)
 (22) 出願日 平成20年10月15日 (2008.10.15)

(71) 出願人 000005821
 パナソニック株式会社
 大阪府門真市大字門真1006番地
 (71) 出願人 305027401
 公立大学法人首都大学東京
 東京都新宿区西新宿二丁目8番1号
 (74) 代理人 100072431
 弁理士 石井 和郎
 (74) 代理人 100117972
 弁理士 河崎 真一
 (72) 発明者 植田 智博
 大阪府門真市大字門真1006番地 パナ
 ソニック株式会社内

最終頁に続く

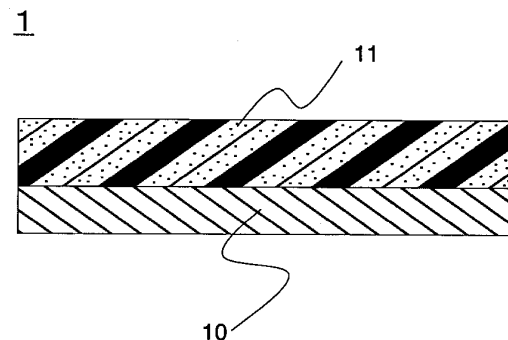
(54) 【発明の名称】 全固体型ポリマー電池用正極、その製造方法および全固体型ポリマー電池

(57) 【要約】

【課題】全固体型ポリマー電池において、細孔容積が大きい多孔性正極活物質を用いると、細孔内にドライポリマー電解質が浸透し難いため、正極活物質とドライポリマー電解質との接触が不十分になる。このためドライポリマー電解と正極活物質との反応面積が小さくなり、正極の理論容量に対して得られる電池容量が低くなる。

【解決手段】全固体型ポリマー電池用正極1は、正極集電体10と正極活物質層11とを含み、正極活物質層11は、多孔性正極活物質、導電材およびドライポリマー電解質を含有し、多孔性正極活物質はその内部に細孔を有し、細孔内部に沸点150℃以上の高沸点有機を含有する。これにより、多孔性正極活物質を用いても、電池容量の大きい全固体型ポリマー電池が得られる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極集電体と、正極集電体の表面に形成される正極活物質層とを含み、正極活物質層が多孔性正極活物質、導電材およびドライポリマー電解質を含有し、多孔性正極活物質が細孔を有しかつ細孔内に沸点が 150℃ 以上の高沸点有機溶媒を含有する全固体型ポリマー電池用正極。

【請求項 2】

多孔性正極活物質の平均細孔径が 10～20 nm であり、かつ細孔容積が 0.03～0.15 cm³/g である請求項 1 に記載の全固体型ポリマー電池用正極。

【請求項 3】

高沸点有機溶媒が、N-メチル-2-ピロリドンおよびグライム類から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 または 2 に記載の全固体型ポリマー電池用正極。

【請求項 4】

多孔性正極活物質が、その細孔内に、細孔容積の 0.01～3 体積% の高沸点有機溶媒を含有する請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載の全固体型ポリマー電池用正極。

【請求項 5】

多孔性正極活物質が二酸化マンガン含有する請求項 1～4 のいずれか 1 つに記載の全固体型ポリマー電池用正極。

【請求項 6】

正極活物質を粉砕処理して多孔性正極活物質を得る粉砕工程と、粉砕工程で得られる多孔性正極活物質、導電材、ドライポリマー電解質および沸点が 150℃ 以上の高沸点有機溶媒を混合してペーストを調製するペースト調製工程と、得られるペーストを正極集電体表面に塗布して乾燥させる活物質層形成工程とを含む全固体型ポリマー電池用正極の製造方法。

【請求項 7】

粉砕工程において、正極活物質が溶媒中で湿式粉砕される請求項 6 に記載の全固体型ポリマー電池用正極の製造方法。

【請求項 8】

溶媒がプロトン性溶媒である請求項 7 に記載の全固体型ポリマー電池用正極の製造方法。

【請求項 9】

プロトン性溶媒が第 2 級アルコールおよび第 3 級アルコールから選ばれる少なくとも 1 つである請求項 8 に記載の全固体型ポリマー電池用正極の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1～5 のいずれか 1 つに記載の全固体型ポリマー電池用正極、負極および固体電解質膜を含む全固体型ポリマー電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体型ポリマー電池用正極、その製造方法および全固体型ポリマー電池に関する。さらに詳しくは、本発明は主に、全固体型ポリマー電池における正極の改良に関する。

【背景技術】

【0002】

非水電解質電池は、正極と負極との間に電解液を介在させた電解液型電池と、正極と負極との間に固体電解質を介在させた全固体型電池とに大別される。全固体型電池は、液漏れのおそれがないために、電池としての信頼性や安全性が高く、また、薄型化や積層化が容易であるという長所を有している。

【0003】

全固体型電池に使用される固体電解質としては、無機材料や有機材料が用いられている

10

20

30

40

50

。無機材料からなる固体電解質はイオン伝導性が高いが、脆性が高いために、可撓性を有する膜に加工することが困難である。一方、有機材料の中でも、支持塩を含有する有機高分子化合物からなるドライポリマー電解質は、無機材料からなる固体電解質に比べて柔軟性に優れ、薄膜に成形し易い。このため、ドライポリマー電解質を利用した、薄型で高エネルギー密度を有する全固体型ポリマー電池の開発が期待されている。

【0004】

ドライポリマー電解質としては、ポリエチレンオキサイドと、リチウム塩やナトリウム塩などの支持塩とを複合化したドライポリマー電解質が一般的に知られている。しかしながら、このドライポリマー電解質は、室温でのイオン伝導性が $10^{-4} \sim 10^{-7} \text{ S/cm}$ と低い。このため、このドライポリマー電解質を含む全固体型ポリマー電池には、大電流で充放電した場合の電池容量が低いという問題がある。

10

【0005】

このような問題に鑑み、たとえば、短いエチレンオキサイド鎖を側鎖に置換することにより、分子配列を無定形化したドライポリマー電解質が提案されている（たとえば、非特許文献1参照）。非特許文献1には、このドライポリマー電解質が、室温で 10^{-4} S/cm 以上の導電率を示すことが記載されている。

【0006】

一方、従来の全固体型ポリマー電池においては、正極活物質として、たとえば、高結晶性で、空隙率が低くかつ細孔容積の小さい LiCoO_2 が使用されている（たとえば、特許文献1参照）。空隙率の低い正極活物質と、非特許文献1のドライポリマー電解質とを併用すると、室温付近において小電流で充放電した場合には、正極の理論容量に近い電池容量を有する全固体型ポリマー電池が得られる。この場合、正極活物質層の空隙率を $0.045 \sim 0.40 \text{ ml/g}$ と低くすることがさらに有効である。

20

【0007】

一方、全固体型ポリマー電池の高出力化を図るために、正極活物質または正極活物質層の多孔化が進められている。多孔化とは、たとえば、正極活物質または正極活物質層の細孔容積を増加させ、空隙率を高めることである。具体的には、たとえば、正極集電体と正極活物質層とを含み、正極活物質層の空隙率が30%以上である正極が提案されている（たとえば、特許文献2参照）。しかしながら、全固体型ポリマー電池において、特許文献2のような空隙率の高い正極と、非特許文献1のドライポリマー電解質に代表される従来のドライポリマー電解質とを併用すると、次のような問題が生じる。

30

【0008】

ドライポリマー電解質は固体であることから、液体電解質や液体を含浸させたポリマー電解質に比べて流動性に乏しい。このため、ドライポリマー電解質と正極活物質または正極活物質層との接触面積が小さくなり易い。したがって、細孔容積が大きく空隙率の高い正極活物質または正極活物質層を含む正極を用いても、ドライポリマー電解質が細孔内に浸透し難いため、ドライポリマー電解質と正極活物質との接触面積すなわち反応面積は増加することがない。その結果、正極の理論容量に対して、得られる電池容量が顕著に低くなる。このため、従来の全固体型ポリマー電池では、細孔容積が小さく空隙率の低い正極活物質または正極活物質層を含む正極が利用されることが多い。

40

【0009】

【非特許文献1】ポリマーバッテリーの最新技術II、金村聖志監修、第113頁、2003年9月発行、（株）シーエムシー出版刊

【特許文献1】特開平10-270081号公報

【特許文献2】特開2007-109636号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、多孔性で細孔容積の大きい正極活物質を含有する空隙率の高い正極、および、前記正極を含み、前記正極の理論容量に近い電池容量を有し、出力が高く、信頼

50

性および安全性にも優れた全固体型ポリマー電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者らは、上記課題を解決するための研究過程において、多孔性正極活物質の細孔内に有機溶媒を存在させ、この有機溶媒を介して、多孔性正極活物質層とドライポリマー電解質との接触面積すなわち反応面積を増加させるという構成を着想した。本発明者らは、この着想に基づいてさらに研究を重ねた。その結果、高沸点有機溶媒を用いることにより、多孔性正極活物質の細孔内に高沸点有機溶媒を存在させることに成功した。

【0012】

そして、本発明者らは、高沸点有機溶媒が細孔内部に存在する多孔性正極活物質を用いる場合には、高容量および高出力を有する全固体型ポリマー電池が得られることを見出した。また、本発明者らは、多孔性正極活物質の細孔内に高沸点有機溶媒が存在しているにもかかわらず、液漏れのおそれがなく、全固体型ポリマー電池の特徴である信頼性および安全性の高さが保持されることを見出した。本発明者らは、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0013】

本発明において、上記のような優れた効果が得られる理由は十分明らかではないが、次のように推測される。すなわち、高沸点有機溶媒の存在により多孔性正極活物質の細孔内にドライポリマー電解質が浸透し易くなり、多孔性正極活物質とドライポリマー電解質との接触面積が増加するものと考えられる。その結果、多孔性正極活物質とドライポリマー電解質との間でのイオンの授受が容易に進行し、多孔性正極活物質の理論容量に近い電池容量が得られるものと考えられる。

【0014】

すなわち本発明は、正極集電体と正極集電体の表面に形成される正極活物質層とを含み、正極活物質層が多孔性正極活物質、導電材およびドライポリマー電解質を含有し、多孔性正極活物質が細孔を有しかつ細孔内に沸点150℃以上の高沸点有機溶媒を含有する全固体型ポリマー電池用正極に係る。

多孔性正極活物質の平均細孔径は10～20nmであり、かつ細孔容積は0.03～0.15cm³/gであることが好ましい。

【0015】

高沸点有機溶媒は、N-メチル-2-ピロリドンおよびグライム類から選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

多孔性正極活物質は、その細孔内に、細孔容積の0.01～3体積%の高沸点有機溶媒を含有することが好ましい。

多孔性正極活物質は主成分として二酸化マンガンを含有することが好ましい。

【0016】

また本発明は、正極活物質を粉碎処理して多孔性正極活物質を得る粉碎工程と、粉碎工程で得られる多孔性正極活物質、導電材、ドライポリマー電解質および沸点が150℃以上の高沸点有機溶媒を混合してペーストを調製するペースト調製工程と、得られるペーストを正極集電体表面に塗布して乾燥させる活物質層形成工程とを含む全固体型ポリマー電池用正極の製造方法に係る。

【0017】

粉碎工程において、正極活物質が溶媒中で湿式粉碎されることが好ましい。

粉碎工程で使用される溶媒は、プロトン性溶媒であることが好ましい。

プロトン性溶媒は、第2級アルコールおよび第3級アルコールから選ばれる少なくとも1つであることが好ましい。

さらに本発明は、本発明の全固体型ポリマー電池用正極、負極および固体電解質膜を含む全固体型ポリマー電池に係る。

【発明の効果】

【0018】

10

20

30

40

50

本発明によれば、細孔容積が比較的に大きい多孔性正極活物質を用いるにもかかわらず、該多孔性正極活物質を含む正極の理論容量に近い電池容量を有しかつ出力の大きい全固体型ポリマーが提供される。また、本発明の全固体型ポリマー電池は、従来の全固体型ポリマー電池と同様に、液漏れのおそれがなく、信頼性および安全性にも優れている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

[全固体型ポリマー電池用正極]

本発明の全固体型ポリマー電池用正極は、内部に細孔を有する多孔性正極活物質を用いること、および多孔性正極活物質がその細孔内に沸点が150℃以上の高沸点有機溶媒を含有することを特徴とし、それ以外の構成については、従来と同様の構成を採用できる。

図1は、本発明の実施形態の1つである全固体型ポリマー電池用正極1（以下単に「本発明の正極1」とする）の構成を簡略化して示す縦断面図である。本発明の正極1は、正極集電体10および正極活物質層11を含む。

【0020】

正極集電体10には、全固体型ポリマー電池の分野で常用されるものを使用できる。たとえば、金属製のシート状物などが挙げられる。金属製のシート状物とは、たとえば、金属フィルム、金属箔、金属繊維の不織布シートなどである。金属として、たとえば、銀、ニッケル、パラジウム、金、白金、アルミニウム、ステンレス鋼などが挙げられる。金属は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。正極集電体10の厚さは特に制限されないが、たとえば、1～30μmである。

【0021】

正極活物質層11は、正極集電体10の厚さ方向の片面または両面に形成され、多孔性正極活物質、導電材およびドライポリマー電解質を含有する。

多孔性正極活物質はその内部に細孔を有し、かつその細孔内に沸点150℃以上の高沸点有機溶媒（以下単に「高沸点有機溶媒」とする）を含有する。沸点が150℃未満の有機溶媒を用いると、多孔性正極活物質の細孔内部に、所望量の有機溶媒を含有させることが困難になる。

【0022】

高沸点有機溶媒を用いることにより、後記する本発明の正極1の製造方法に示すように、細孔内部に所望量の有機溶媒を含有する多孔性正極活物質が得られる。また、多孔性正極活物質が細孔内に高沸点有機溶媒を含有することにより、細孔内にドライポリマー電解質が浸透し易くなり、細孔内において多孔性正極活物質とドライポリマー電解質との接触面積が増加するものと推測される。

【0023】

また、全固体型ポリマー電池の高温保存時には、高沸点有機溶媒が多孔質正極活物質層とドライポリマー電解質との反応を最低限に抑制するので、自己放電量を低減化できる。さらに、高沸点有機溶媒は、全固体型ポリマー電池の使用環境では揮散しにくいので、その効果が長期にわたって持続する。このように、多孔性正極活物質がその細孔内に高沸点有機溶媒を含有することにより、細孔容積の大きい多孔性正極活物質を利用しても、電池容量および出力の高く、保存特性に優れた全固体型ポリマー電池が得られる。

【0024】

多孔性正極活物質は、細孔径が0.1～1000nmの範囲にある細孔を有している。その平均細孔径は、好ましくは10～20nmである。また、その細孔容積は、好ましくは0.03～0.15cm³/gである。平均細孔径および細孔容積はたとえば細孔分布測定により算出できる。多孔性正極活物質の平均細孔径が10nm未満では、高沸点有機溶媒の細孔内への浸透性が不十分になるおそれがある。また、平均細孔径が20nmを超えると、高沸点有機溶媒の細孔内への浸透量が多くなりすぎ、液漏れが起こらないという全固体型ポリマー電池の利点が損なわれるおそれがある。

【0025】

また、多孔性正極活物質の細孔容積が0.03m³/g未満では、多孔性正極活物質層

10

20

30

40

50

の細孔内において、多孔性正極活物質表面とドライポリマー電解質との接触面積が減少し、全固体型ポリマー電池の容量が低下するおそれがある。また、細孔容積が $0.15 \text{ m}^3/\text{g}$ を超えると、平均細孔径が 20 nm を超える場合と同様の問題が生じる。

【0026】

多孔性正極活物質の平均細孔径が前記範囲にあれば、高沸点有機溶媒が細孔内に浸透し易くなると考えられる。また、多孔性正極活物質の細孔容積が前記範囲にあると、多孔性正極活物質の細孔表面とドライポリマー電解質との接触性が十分に向上すると考えられる。高沸点有機溶媒は分子径および分子体積が比較的小さい。N-メチル-2-ピロリドン（以下「NMP」とする）を例に採れば、NMPの分子径は $0.5 \sim 1 \text{ nm}$ 程度、分子体積は $2 \times 10^{-28} \text{ cm}^3$ 程度である。したがって、NMPの細孔内への浸透性が良好であることが明らかである。

10

【0027】

多孔性正極活物質の細孔内における高沸点有機溶媒の含有量は、好ましくは細孔容積の 0.01 体積%～ 3 体積%、さらに好ましくは細孔容積の 0.01 体積%～ 0.5 体積%である。これにより、多孔性正極活物質の細孔内にドライポリマー電解質が浸透し易くなり、多孔性正極活物質とドライポリマー電解質との接触面積が増加する。その結果、全固体型ポリマー電池の特徴である信頼性および安全性の良好さを高い水準で維持した上で、電池容量を高めることができる。

【0028】

高沸点有機溶媒の含有量が細孔容積の 0.01 体積%未満では、ドライポリマー電解質を細孔内に浸透させる効果が不十分になり、容量の高い全固体型ポリマー電池が得られないおそれがある。また、高沸点有機溶媒の含有量が細孔容積の 3 体積%を超えると、高沸点有機溶媒が多孔性正極活物質の細孔内に定着せず、遊離状態の液体として存在し、液漏れの原因になるおそれがある。その結果、全固体型ポリマー電池の信頼性、安全性などが損なわれるおそれがある。さらには、負極活物質とドライポリマー電解質との界面において、高沸点有機溶媒と負極活物質とが反応し、電池性能に悪影響を及ぼす絶縁性被膜が生成する可能性もある。

20

【0029】

なお、多孔性正極活物質の細孔内における高沸点有機溶媒の含有量は、たとえば、正極1作製時の乾燥工程の乾燥温度、乾燥時間、真空度などを制御することにより、調整できる。また、高沸点有機溶媒の含有量は、たとえば、熱抽出GC/MS分析法により測定できる。

30

【0030】

高沸点有機溶媒としては、沸点が 150°C 以上であれば特に制限されないが、分子径や分子体積を考慮すると、NMPおよびグライム類から選ばれる少なくとも1つが好ましい。NMPは、上記に示したとおり、N-メチル-2-ピロリドンである。NMPおよびグライム類は、分子体積が小さいので、細孔内に浸透するのが容易である。

【0031】

グライム類は、エチレンオキシド鎖： $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ を有する有機溶媒である。グライム類の中でも、エチレンオキシド鎖の繰り返し数を示す n の値が $2 \sim 5$ のものが好ましい。 n の値が $2 \sim 5$ であるグライム類の具体例としては、たとえば、メチルジグライム、メチルトリグライム、メチルテトラグライム、メチルペンタグライム、エチルジグライム、エチルトリグライム、エチルテトラグライム、などが挙げられる。

40

【0032】

多孔性正極活物質はその内部に細孔を有するものであれば、組成的には特に制限されず、この分野で常用されるものを使用できる。この分野とは、リチウムイオンをイオン伝導体として用いる全固体型ポリマー電池の分野である。多孔質正極活物質の組成的な具体例としては、たとえば、二酸化マンガン、フッ化カーボン類、硫化物、リチウム含有複合酸化物、バナジウム酸化物とそのリチウム化合物、ニオブ酸化物とそのリチウム化合物、有機導電性物質を含有する共役系ポリマー、シェブレル相化合物、オリビン系化合物などが

50

挙げられる。これらの中でも、二酸化マンガ、フッ化カーボン類、硫化物、リチウム複合酸化物などが好ましい。

【0033】

フッ化カーボン類としては、 $(CF_w)_m$ （前記式中、 $0 < w \leq 1$ 、 m は1以上の整数を示す）などが挙げられる。硫化物としては、たとえば、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS_2 などが挙げられる。リチウム含有複合酸化物としては、たとえば、 $Li_{xa}CoO_2$ 、 $Li_{xa}NiO_2$ 、 $Li_{xa}MnO_2$ 、 $Li_{xa}Co_yNi_{1-y}O_2$ 、 $Li_{xa}Co_yM_{1-y}O_z$ 、 $Li_{xa}Ni_{1-y}M_yO_z$ 、 $Li_{xb}Mn_2O_4$ 、 $Li_{xb}Mn_{2-y}M_yO_4$ （前記各式中、 M は Na 、 Mg 、 Sc 、 Y 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Al 、 Cr 、 Pb 、 Sb および B よりなる群から選ばれる少なくとも1つの元素を示す。 $xa = 0 \sim 1.2$ 、 $xb = 0 \sim 2.0$ 、 $y = 0 \sim 0.9$ 、 $z = 2.0 \sim 2.3$ である）などが挙げられる。なお、上記の各組成式における xa 値および xb 値は、充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

10

【0034】

上記した好ましい多孔性正極活物質の中でも、二酸化マンガを主成分にするものが好ましい。二酸化マンガの反応電位は、ドライポリマー電解質が電気化学的に安定な領域にある。また、二酸化マンガの電池内での反応が一電子反応であると仮定した場合に、質量当たりの理論容量が 308 mAh/g と高い。さらに、二酸化マンガは安価に入手できる。二酸化マンガの中でも、電解二酸化マンガが好ましい。

【0035】

二酸化マンガを主成分とする多孔性正極活物質には、二酸化マンガからなる多孔性正極活物質、二酸化マンガと製造工程上での不可避的な不純物とを含む多孔性正極活物質、二酸化マンガと他の正極活物質の1または2以上とを含み、二酸化マンガの含有量が最も多い多孔性正極活物質などがある。本発明では、上記組成を有する多孔性正極活物質を、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

20

【0036】

多孔性正極活物質の体積平均粒子径は特に制限されないが、好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ である。これにより、多孔性正極活物質を含有する正極合剤ペーストを正極集電体に塗布して厚さ $50 \mu\text{m}$ 以下の薄型の正極を作製する際に、筋などの塗布むらの発生を抑制できる。塗布むらの発生を抑制すると、単位面積あたりの電極容量ばらつきを低減化できる。

30

【0037】

導電材としても、リチウムイオンをイオン伝導体として用いる全固体型ポリマー電池において常用されるものを使用できる。導電材の具体例としては、たとえば、天然黒鉛、人造黒鉛などのグラファイト類、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類、炭素繊維、金属繊維などの導電性繊維類、アルミニウム粉などの金属粉末類、酸化亜鉛ウィスカー、チタン酸カリウムウィスカーなどの導電性ウィスカー類、酸化チタンなどの導電性金属酸化物、フェニレン誘導体などの有機導電性材料などが挙げられる。導電材は1種を単独でまたは2種以上を併用して使用できる。

【0038】

ドライポリマー電解質は、正極活物質層11における結着材として使用される。これにより、正極活物質層11表面から、正極集電体10と正極活物質層11との界面に至るまで、イオンが容易に移動できる。この場合、ドライポリマー電解質を単独で使用でき、または、ドライポリマー電解質と他の結着材とを併用できる。

40

【0039】

ドライポリマー電解質は、マトリックスポリマーとリチウム塩とを含有する。

マトリックスポリマーは、電子供与性元素を含有するポリマー鎖を有している。電子供与性元素は、リチウムイオンとの間に強い相互作用を発生させることができる。この相互作用は、リチウムイオンとアニオンとの相互作用に匹敵するような強いものである。したがって、電子供与性元素は、リチウム塩を解離させることができる。解離したリチウムイ

50

オンは電子供与性元素に配位し、さらにポリマー中またはポリマー鎖上を移動する。リチウムイオンは、主に、ポリマー鎖のセグメント運動によってマトリックスポリマー中を移動できるものと考えられる。これにより、マトリックスポリマーは良好なイオン伝導性を有している。

【0040】

マトリックスポリマーとしては、たとえば、ポリマーの主鎖および側鎖のいずれか一方または両方が電子供与性元素を含むポリマーを使用できる。電子供与性元素としては特に制限されないが、たとえば、エーテル酸素、エステル酸素などの電子供与性酸素が好ましい。マトリックスポリマーの具体例としては、たとえば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共重合体、エチレンオキサイド単位を有するポリマー、プロピレンオキサイド単位を有するポリマー、ポリカーボネートなどが挙げられる。マトリックスポリマーは1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。

【0041】

リチウム塩は、少なくとも一部がリチウムイオンとアニオンとに解離し、溶解した状態でマトリックスポリマー中に存在する。上記したように、マトリックスポリマーが電子供与性元素を含有することにより、リチウム塩の解離が起こる。リチウム塩としては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、低級脂肪族カルボン酸リチウム、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウム、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などが挙げられる。リチウム塩は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせ使用できる。なお、この分野とは、リチウムイオンをイオン伝導体として用いる全固体型ポリマー電池の分野である。

【0042】

ドライポリマー電解質以外の結着材としては、電池分野で常用されるものを使用できる。その具体例としては、たとえば、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、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、アラミド樹脂、ポリアミド、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリアクリルニトリル、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸ヘキシル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸メチル、ポリメタクリル酸エチル、ポリメタクリル酸ヘキシル、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリエーテル、ポリエーテルサルホン、ヘキサフルオロポリプロピレン、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロースなどが挙げられる。ドライポリマー電解質以外の結着材は、1種を単独で使用できまたは2種以上を併用できる。

【0043】

正極活物質層11は、たとえば、正極合剤スラリーを正極集電体10の表面に塗布し、乾燥し、必要に応じて圧延することにより形成でき、これにより正極1を作製できる。正極合剤スラリーは、細孔内に高沸点有機溶媒を含有しない多孔性正極活物質、導電材、ドライポリマー電解質および高沸点有機溶媒を混合することにより調製できる。正極活物質層11の厚さは特に制限されないが、たとえば、1~30 μm である。正極1の製造方法については、以下に詳述する。

【0044】

[全固体型ポリマー電池用正極の製造方法]

本発明の製造方法は、粉碎工程、ペースト調製工程および活物質層形成工程を含む。

粉碎工程では、正極活物質を粉碎処理する。粉碎により、正極活物質に細孔が形成され、多孔性正極活物質が得られる。細孔平均径および細孔容積は、たとえば、粉碎時間を適宜選択することにより、調整できる。また、正極活物質は体積平均粒子径が比較的大きく、かつ粒子径のばらつきが大きいものが多い。したがって、正極活物質に粉碎処理を施さずに正極活物質層11を形成すると、正極活物質層11の組織が不均一になり、得られる正極1の性能が不十分になるおそれがある。したがって、正極活物質を粉碎し、粒子径を整えてから使用するの、正極1の性能を向上させる上で重要である。

【0045】

また、粉碎を行なわない状態で細孔を有する正極活物質についても、細孔容平均径および細孔容積の調整、粒子径の均一化のみを目的として、粉碎を行なうのが好ましい。このような正極活物質としては、たとえば、電解二酸化マンガが挙げられる。電解二酸化マンガンは一般に体積平均粒子径が $40\mu\text{m}$ 程度であり、かつ粒子径のばらつきが非常に大きいので、粉碎処理の効果が顕著である。

【0046】

正極活物質の粉碎には、乾式粉碎法および湿式粉碎法をいずれも利用できる。乾式粉碎は、正極活物質を粉体のまま粉碎する方法である。湿式粉碎は、正極活物質を溶媒中にて粉碎する方法である。湿式粉碎では、正極活物質をボールなどのメディアとともに溶媒中に分散させてスラリーを調製し、このスラリーに粉碎処理を施す。湿式粉碎は、粉碎された粒子がメディアや粉碎機の内壁などに付着し難く、また粒子が溶媒中に分散しているので、乾式粉碎に比べて粉碎された粒子の粒度をそろえることが容易である。したがって、正極活物質の粉碎は、湿式粉碎にて行なうのが好ましい。

【0047】

湿式粉碎に用いられる溶媒としては、非プロトン性溶媒およびプロトン性溶媒が挙げられる。非プロトン性溶媒として、たとえば、ヘキサン、アセトン、酢酸 n -ブチルなどを使用できる。プロトン性溶媒としては、たとえば、水、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール、1-ブチルアルコールなどの第1級アルコール、2-プロピルアルコール（イソプロピルアルコール）、シクロヘキシルアルコールなどの第2級アルコール、2-ブチルアルコール（ t -ブチルアルコール）、2-メチル-2-プロパノールなどを使用できる。非プロトン性溶媒およびプロトン性溶媒は、1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

【0048】

非プロトン性溶媒およびプロトン性溶媒の中でも、プロトン性溶媒が好ましい。正極活物質の表面には親水基である水酸基が存在することが多い。正極活物質を分散させる溶媒としてプロトン性溶媒を使用すると、正極活物質の水酸基とプロトン性溶媒との相互作用により、正極活物質のプロトン性溶媒中での分散性が向上する。その結果、粉碎後に得られる多孔性正極活物質の粒子径が均一になる。

【0049】

さらに、プロトン性溶媒の中でも、第2級アルコールおよび第3級アルコールがより好ましい。水や第1級アルコールを用いると、粉碎中に溶媒と正極活物質とが反応し、正極活物質の還元反応が進行する可能性がある。還元反応により、正極活物質中に電気化学反応に寄与できない不純物が生成し、全固体型ポリマー電池の容量が低下するおそれがある。第2級アルコールおよび第3級アルコールは耐酸化性に優れるので、正極活物質の還元反応が進み難く、結果として全固体型ポリマー電池の容量低下を抑制できる。

【0050】

なお、粉碎工程で得られる多孔性正極活物質は、体積平均粒子径が $0.1\sim 20\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。また、粉碎工程で得られる多孔性正極活物質の細孔内部には、高沸点有機溶媒は含有されていない。

【0051】

ペースト調製工程では、粉碎工程で得られる多孔性正極活物質、導電材、ドライポリマー電解質および高沸点有機溶媒を混合して正極合剤ペーストを調製する。この時、多孔性正極活物質の細孔内に高沸点有機溶媒が浸透する。これら各成分の混合には、一般的な混合機を使用できる。

【0052】

活物質層形成工程では、ペースト調製工程で得られる正極合剤ペーストを正極集電体10表面に塗布し、乾燥し、必要に応じて圧延する。これにより、正極集電体10表面に正極活物質層11が形成され、正極1が製造される。

乾燥は、 -50°C 以下に露点管理された雰囲気中にて行われる。雰囲気としては、真空

10

20

30

40

50

、ドライエア、窒素、アルゴン、ヘリウムなどが挙げられる。

【0053】

乾燥温度は、多孔性正極活物質の細孔内における高沸点有機溶媒の含有量、ドライポリマー電解質の熱安定性などを考慮すると、好ましくは20～200℃である。また、乾燥時間は、1～72時間である。乾燥温度および乾燥時間を前記範囲から適宜選択することにより、多孔性正極活物質の細孔内に所望量の高沸点有機溶媒を含有させることができる。また、雰囲気が真空である場合は、乾燥温度および乾燥時間とともに真空度を適宜選択することにより、細孔内における高沸点有機溶媒の含有量をさらにきめ細かく調整できる。

【0054】

10

[全固体型ポリマー電池]

本発明の全固体型ポリマー電池は、本発明の正極を正極として用いる以外は、従来の全固体型ポリマー電池と同様の構成を採ることができる。

図2は、本発明の実施形態の一つである全固体型ポリマー電池2の構成を模式的に示す縦断面図である。全固体型ポリマー電池2は、正極1、負極5、固体電解質膜6およびラミネート外装体7を含むリチウム電池である。正極1は、図1に示す本発明の正極である。

【0055】

負極4は、負極集電体12および負極活物質層13を含み、固体電解質膜6を介して正極1に対向するように設けられる。

20

負極集電体12には、全固体型ポリマー電池の分野で常用されるものを使用でき、たとえば、金属製シート状物などが挙げられる。金属製シート状物とは、たとえば、金属フィルム、金属箔、金属繊維の不織布などを意味する。金属製シート状物に含まれる金属として、たとえば、銅、ニッケル、パラジウム、ステンレス鋼などが挙げられる。金属は1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて使用できる。

【0056】

負極活物質層13は、厚み方向の一方の面が負極集電体12に接触し、他方の面が固体電解質膜6に接するように設けられる。また、負極活物質層13は、固体電解質膜6を介して正極活物質層11に対向するように設けられる。負極活物質層13は、負極活物質を含有する。負極活物質としては、たとえば、リチウムまたはリチウム合金を使用できる。リチウム合金としては、全固体型ポリマー電池の分野で常用されるものを使用でき、たとえば、Li-Si合金、Li-Sn合金、Li-Al合金、Li-Ga合金、Li-Mg合金、Li-In合金などが挙げられる。

30

【0057】

固体電解質膜6には、本発明の正極に含まれるドライポリマー電解質からなる電解質膜を使用できる。固体電解質膜6には、その特性を損なわない範囲で、ドライポリマー電解質以外の成分を添加してもよい。該成分としては、たとえば、Li塩とグライム類の固体との結晶性錯体が挙げられる。この結晶性錯体を固体電解質膜6に添加することにより、リチウムイオンとポリマー鎖との相互作用を弱め、固体電解質膜6のイオン伝導性をさらに高めることができる。また、膜強度、膜質均一性、イオン伝導性などを向上させる目的で、無機フィラーを添加できる。このような無機フィラーとしては、たとえば、アルミナ、シリカなどの微粒子が挙げられる。

40

【0058】

固体電解質膜6は、たとえば、ポリマー電解質溶液の調製工程、固体電解質膜の作製工程を含む方法により得られる。

ポリマー電解質溶液の調製工程では、マトリックスポリマーの有機溶媒溶液にリチウム塩を添加してポリマー電解質溶液を調製する。ドライポリマー電解質以外の成分を使用する場合は、該成分をポリマー電解質溶液に添加し、溶解または分散させるのが好ましい。ここで有機溶媒としては、マトリックスポリマーを溶解でき、かつマトリックスポリマーおよびリチウム塩に対して不活性なものであれば特に制限されず、公知のものを使用でき

50

る。該有機溶媒の具体例としては、たとえば、アセトニトリルなどのニトリル類、メチルモノグライムなどのグライム類、NMPが挙げられる。

【0059】

固体電解質膜の作製工程では、ポリマー電解質溶液を基材表面に塗布し、乾燥により該溶液中の有機溶媒を乾燥除去することにより、ドライポリマー電解質からなる固体電解質膜6を形成する。この固体電解質膜6は基材から剥離して使用する。なお、基材として電池用電極を用い、電極の活物質層表面に固体電解質膜6を形成すれば、そのまま電池の構成部品として使用できるので有利である。

【0060】

また、固体電解質膜6の機械的強度などを向上させるために、図示しない支持体を用いてもよい。支持体は、たとえば、固体電解質6の厚み方向の片面または両面に接するように配置される。また、支持体にポリマー電解質溶液を含浸させ、乾燥により有機溶媒を除去して、固体電解質膜6を作製してもよい。

【0061】

支持体としては、たとえば、多孔質シートが挙げられる。多孔質シートには、たとえば、不織布、微孔性フィルムなどが含まれる。不織布は、たとえば、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンサルファイドなどの合成樹脂、セルロースなどの高分子化合物などから作製される。また、微孔性フィルムは、たとえば、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィンから作製される。

【0062】

ラミネート外装体7は、たとえば、金属製フィルムと樹脂フィルムとの積層体である。該積層体としては、この分野で常用されるものを使用でき、たとえば、酸変性ポリプロピレン／ポリエチレンテレフタレート（PET）／Al箔／PETのラミネートフィルム、酸変性ポリエチレン／ポリアミド／Al箔／PETのラミネートフィルム、アイオノマー樹脂／Ni箔／ポリエチレン／PETのラミネートフィルム、エチレンビニルアセテート／ポリエチレン／Al箔／PETのラミネートフィルム、アイオノマー樹脂／PET／Al箔／PETのラミネートフィルムなどが挙げられる。

【0063】

図3は、本発明の他の実施形態である全固体型ポリマー電池3の構成を模式的に示す縦断面図である。全固体型ポリマー電池3は、全固体型ポリマー電池2に類似し、対応する部分には同一の参照符号を付して説明を省略する。全固体型ポリマー電池3は、ラミネート外装体7を用いることなく、その周縁部において正極集電体10と負極集電体12とが直接対向する部分にシール材8が装着されていることを特徴とする。

【0064】

すなわち、全固体型ポリマー電池3は、正極1、負極5、固体電解質膜6およびシール材8を含む。正極1は正極集電体10と正極活物質層11とを含み、負極5は負極集電体12と負極活物質層13とを含み、正極活物質層11と負極活物質層13とが固体電解質膜6を介して対向するように、正極1、負極5および固体電解質膜6が配置されている。また、全固体型ポリマー電池3の周縁部において、正極集電体10の正極活物質層11が形成されない部分と負極集電体12の負極活物質層13が形成されない部分とが直接対向する。この部分にはシール材8が装着されている。シール材8には、たとえば、合成樹脂製のものを使用できる。

【0065】

全固体型ポリマー電池3は、たとえば、次のようにして製造される。

まず、正極集電体10の片面に正極活物質層11を形成し、正極1を作製する。また、負極集電体12の片面に、負極活物質層（リチウム系活物質層）13および固体電解質膜6をこの順番で積層する。次に、正極活物質層11と負極活物質層13とが固体電解質膜6を介して対向するように、正極1と負極4とを重ね合わせる。さらに、正極1と負極4との周縁部にシール材8を装着し、該周縁部を封止することにより、全固体型ポリマー電池3が得られる。

【0066】

本発明の全固体型ポリマー電池は、図2および図3に示す以外の種々の形態を採ることができ、たとえば、扁平型、コイン型、円筒型、角型、ラミネート型などの形態が可能である。また、本発明の全固体型ポリマー電池においては、正極、負極および固体電解質膜を含む電極群は、たとえば、積層型、捲回型、バイポーラ型などに構成できる。さらに、本発明の全固体型ポリマー電池は、一次電池および二次電池のいずれにも構成できる。

【実施例】

【0067】

以下に実施例および比較例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。

(実施例1および比較例1)

以下のような手順で、本発明および比較例の全固体型ポリマー電池用正極を作製した。

(1) 多孔性正極活物質の製造

平均細孔径 $5\ \mu\text{m}$ 、細孔容積 $0.039\ \text{cm}^3/\text{g}$ 、体積平均粒子径 $40\ \mu\text{m}$ の電解二酸化マンガン（三井金属鉱業（株）製）を大気中 400°C で5時間焼成した。得られた焼成物を湿式粉碎した。

【0068】

湿式粉碎には遊星型ボールミル装置（商品名：P-7型、フリッチュ・ジャパン（株）製）を用い、回転数は $400\ \text{rpm}$ とした。溶媒には2-プロピルアルコール、メディアには $\phi 5\ \text{mm}$ のジルコニアボール、容器にはジルコニア製の $250\ \text{cc}$ 容器を使用した。粉碎終了後、 60°C で5時間、真空乾燥を行なって溶媒を除去し、続いてドライエア中 250°C で5時間熱風乾燥し、多孔性二酸化マンガンを製造した。なお、表1に示すように粉碎時間を変更し、6種の多孔性二酸化マンガンである多孔性正極活物質1～6を製造した。

【0069】

得られた多孔性正極活物質1～6の平均細孔径、細孔容積および体積平均粒子径を次のようにして測定した。平均細孔径および細孔容積は、窒素ガスを吸着ガスとして用いる細孔分布測定装置（商品名：ASAP2010、（株）島津製作所製）を使用して測定した。また、多孔性二酸化マンガンの体積平均粒子径は、フロー式粒子像解析装置（商品名：FPIA-3000S、シスメックス（株）製）を使用して測定した。結果を表1に示す。

【0070】

また、比較正極活物質1および2として、未粉碎の LiMn_2O_4 （東ソー（株）製）および LiCoO_2 （（株）田中化学研究所製）についても、上記と同様にして平均細孔径、細孔容積および体積平均粒子径を測定した。結果を表1に示す。

【0071】

10

20

30

【表 1】

		正極活物質 組 成	粉碎時間 (時間)	平均細孔径 (nm)	細孔容積 (cm^3/g)	体積平均 粒子径 (μm)
多孔性正極活物質	1	MnO_2	0	10	0.02	42
	2	MnO_2	1	11	0.03	33
	3	MnO_2	6	11	0.04	15
	4	MnO_2	12	15	0.11	8
	5	MnO_2	24	17	0.15	5
	6	MnO_2	36	21	0.20	5
比較正極活物質	1	LiMn_2O_4	—	4	0.007	8
	2	LiCoO_2	—	5	0.006	10

【0072】

表 1 から、粉碎時間が長いほど、二酸化マンガンの体積平均粒子径が小さくなり、逆に平均細孔径および細孔容積が大きくなることが判る。また、未粉碎の LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 は、その内部に細孔がほとんど形成されず、多孔性になっていないことが判る。

【0073】

(2) 全固体型ポリマー電池用正極の作製

上記で得られた多孔性正極活物質 1～6 および比較正極活物質 1～2 を用い、次のようにして、全固体型ポリマー電池用正極を作製した。なお、以下の各操作は、全て -50°C 以下に露点管理されたドライエア雰囲気下で実施した。また、以下において、特に断らないかぎり、多孔性正極活物質 1～6 および比較正極活物質 1～2 を正極活物質と総称する。

【0074】

ポリエチレンオキシド（粘度平均分子量 100000、Sigma-Aldrich 社製）のアセトニトリル溶液に、リチウムイオン濃度 $[\text{Li}]$ とエーテル酸素濃度 $[\text{EO}]$ とのモル比率 $[\text{Li}]/[\text{EO}]$ が 0.05 になるように $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を添加し、ドライポリマー電解質溶液を調製した。なお、エーテル酸素濃度 $[\text{EO}]$ とは、ポリエチレンオキシド中のエチレンオキシド鎖に含まれるエーテル酸素のモル濃度である。

【0075】

次に、正極活物質：アセチレンブラック：ポリエチレンオキシド＝80質量％：10質量％：10質量％になるように、正極活物質、アセチレンブラック（導電材）および上記で得られたドライポリマー電解質溶液を乳鉢に取って混練した。得られた混練物に、質量比で正極活物質：NMP＝1：2 になるように NMP を添加し、さらに乳鉢内で混練し、正極合材ペーストを調製した。

【0076】

得られた正極合材ペーストを、厚さ $15\mu\text{m}$ のアルミニウム箔（正極集電体）の片面に塗布し、 85°C で 5 時間真空乾燥し、正極活物質層を形成し、正極板を作製した。真空度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ mmHg}$ とした。この正極板をタブ付きの 12mm 角の四角形に切り抜いた後にタブ表面の正極活物質層を剥離し、残りの正極活物質層を油圧プレスで圧延し、正極活物質層の厚さが $20\mu\text{m}$ である正極を作製した。

【0077】

上記と同様にして得られた正極板について、正極活物質層を目視観察し、塗布むらの有無を調べた。また、正極活物質層の厚み方向の断面を顕微鏡観察し、正極活物質の分散状

態を調べた。結果を表 2 に示す。また、図 4 は、多孔性正極活物質 4 を含有する正極活物質層を含む正極板の、厚さ方向の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【0078】

上記と同様にして得られた正極板について、アルミニウム箔から正極活物質層を剥離した。この正極活物質層を熱抽出 GC/MS 分析し、正極活物質に含まれる、NMP の質量を測定した。測定には、ガスクロマトグラフ分析計（商品名：GCMS-QP2010 Plus、（株）島津製作所製）を使用した。次に、単位質量あたりの正極活物質に含まれる NMP の質量を、正極活物質の細孔容積に対する NMP の体積％に換算した。結果を表 2 に示す。

【0079】

【表 2】

	正極活物質組成	塗工結果	分散性	NMP 量 (体積%)
多孔性正極活物質 1	MnO ₂	すじあり	不均一	0.03
多孔性正極活物質 2	MnO ₂	すじあり	不均一	0.02
多孔性正極活物質 3	MnO ₂	良好	均一	0.03
多孔性正極活物質 4	MnO ₂	良好	均一	0.03
多孔性正極活物質 5	MnO ₂	良好	均一	0.03
多孔性正極活物質 6	MnO ₂	良好	均一	0.04
比較正極活物質 1	LiMn ₂ O ₄	良好	均一	検出不可
比較正極活物質 2	LiCoO ₂	良好	均一	検出不可

【0080】

表 2 から、体積平均粒子径の大きい多孔性正極活物質 1、2 を用いた正極活物質層には、すじなどの塗布むらが発生することがわかる。また、正極活物質の分散が不均一になっていることが判る。表 2 および図 4 から、体積平均粒子径の小さい多孔性正極活物質 3～6 を用いた正極活物質層には、塗布むらが認められず、正極活物質が均一に分散していることが判る。また、比較正極活物質 1、2 を用いても、すじなどの塗布むらの発生がなく、正極活物質が均一に分散した正極活物質層が形成できることが判る。

【0081】

以上の結果から、体積平均粒子径が 20 μm 以下の正極活物質を用いると、塗布むらの発生がなく、正極活物質が均一に分散した正極活物質層が形成できることが判る。

また、表 2 から、多孔性正極活物質の平均細孔径および細孔容積に関係なく、細孔容積に対する NMP 量はほとんど変化しないことが判る。一方、比較正極活物質 1、2 は、細孔がその内部にほとんど存在していないので、NMP を検出できなかった。このことから、NMP が正極活物質層の組織中に存在するのではなく、多孔性正極活物質の細孔内に存在することが明らかである。

【0082】

（3）全固体型ポリマー電池用負極の作製

本工程、（4）固体電解質膜の作製工程および（5）全固体型ポリマー電池の組立工程は、いずれも－60℃以下に露点管理されたアルゴングローブボックス中で行った。20 mm 角、厚さ 10 μm の銅箔にニッケル製リードを溶接した。次いで、銅箔のリードが溶接されていない側の面に 20 mm 角、厚さ 150 μm のリチウム箔を圧着し、全固体型ポリマー電池用負極を作製した。

【0083】

（4）固体電解質膜の作製

ポリエチレンオキサイド（粘度平均分子量 100000、Sigma-Aldrich 製）20 g をアセトニトリル 100 g に溶解させてポリマー溶液を調製した。得られたポリマー溶液に、リチウムイオン濃度 [Li] とエーテル酸素濃度 [EO] とのモル比率 [

$Li] / [EO]$ が 0.05 となるように $LiN(CF_3SO_2)_2$ を添加し、ドライポリマー電解質溶液を得た。なお、エーテル酸素濃度 $[EO]$ とは、ポリエチレンオキサイドのエチレンオキサイド鎖に含まれるエーテル酸素の濃度である。

【0084】

得られたドライポリマー電解質溶液を、負極の負極活物質層（リチウム箔）表面に塗布し、室温で 48 時間真空乾燥を行い、溶媒であるアセトニトリルを除去し、厚さ $120\ \mu m$ の固体電解質膜を形成した。これにより、負極と固体電解質膜との積層体を作製した。

【0085】

（５）全固体型ポリマー電池の組立

上記で得られた正極および積層体（負極と固体電解質膜との積層体）を用い、図 5 に示す全固体型ポリマー電池 4 を作製した。図 5 は、ラミネート型の全固体型ポリマー電池 4 の構成を簡略化して示す上面図である。全固体型ポリマー電池 4 は、電極群 15、正極リード 16、負極リード 17 および外装ケース 18 を含む。

【0086】

電極群 15 は、上記で得られた正極および積層体を、固体電解質膜を介して正極活物質層と負極活物質層とが対向するように配置することにより作製される。この電極群 15 を金属ラミネート製外装ケース 18 の内部に挿入し、外装ケース 18 の開口から正極リード 16 および負極リード 17 を外部に導出した後、外装ケース 18 の開口を融着させて封止し、全固体型ポリマー電池 4 を作製した。

【0087】

（６）全固体型ポリマー電池の評価

上記で得られた全固体型ポリマー電池 4 を $60^\circ C$ で 1 日間保存するエージングを行った。その後、環境温度 $30^\circ C$ 、電流密度 $25\ \mu A / cm^2$ で充放電試験を行った。ここで電流密度は正極面積あたりの電流値を指す。正極活物質の組成が二酸化マンガンおよび $LiMn_2O_4$ である電池は、終止電圧 $1.8\ V$ の条件で放電試験を行い、正極活物質の組成が $LiCoO_2$ である電池は、終止電圧 $4.2\ V$ の条件で充電した後に、終止電圧 $3.0\ V$ の条件で放電する充放電試験を行った。これらの試験に基づいて、正極活物質質量あたりの電池容量 (mAh / g)、電池容量と理論容量との比 $[(電池容量 / 理論容量) \times 100]$ (%）、および保存試験後の容量維持率 (%) を求めた。結果を表 3 に示す。

【0088】

なお、電池容量 (mAh / g)、および電池容量と理論容量との比は、放電時の容量から求めた。また、多孔性正極活物質 1～6 を用いた放電試験前の全固体型ポリマー電池 4 を $60^\circ C$ の恒温槽で 60 日間保存した後に、環境温度： $30^\circ C$ 、電流密度： $25\ \mu A / cm^2$ 、終止電圧： $1.8\ V$ の条件で放電試験を行い、60 日保存後の放電容量を測定し、60 日保存前の放電容量に対する百分率として、保存試験後の容量維持率 (%) を求めた。すなわち、保存試験後の容量維持率 (%) = (60 日保存後の放電容量 / 60 日保存前の放電容量) $\times 100$ である。

【0089】

10

20

30

【表 3】

		正 極 活物質 組成	平 均 細孔径 (nm)	細孔容積 (cm^3/g)	NMP 量 (体積%)	電池容量 (mAh/g)	電池容量 ／ 理論容量 (%)	保存試験 後の容量 維持率 (%)
多孔性正極活物質	1	MnO_2	10	0.02	0.03	200	58	91
	2	MnO_2	11	0.03	0.02	220	71	91
	3	MnO_2	11	0.04	0.03	240	78	91
	4	MnO_2	15	0.11	0.03	257	83	90
	5	MnO_2	17	0.15	0.03	258	84	84
	6	MnO_2	21	0.20	0.04	260	84	71
比較正極活物質	1	LiMn_2O_4	4	0.007	検出不可	121	70	—
	2	LiCoO_2	5	0.006	検出不可	114	71	—

10

【0090】

表 3 から、組成が二酸化マンガンである多孔性正極活物質を用いると、正極活物質の質量あたりの電池容量は $200 \sim 260 \text{ mAh/g}$ であり、比較正極活物質である LiMn_2O_4 や LiCoO_2 を用いるよりも、高い容量が得られることが判る。これは、二酸化マンガンの理論容量が LiMn_2O_4 や LiCoO_2 の理論容量よりも高いことにもよる。しかしながら、全固体型ポリマー電池において、単に理論容量の高い正極活物質を用いるだけでは、高い電池容量が得られないことは、従来技術の項で示したとおりである。

20

【0091】

本発明は、多孔性正極活物質の細孔内に高沸点有機溶媒を存在させるという特有の構成を有している。この構成により、理論容量が高い多孔性正極活物質を用いても、該活物質の理論容量に近い、高容量の全固体型ポリマー電池を作製することができる。なお、二酸化マンガンの理論反応を一電子反応と仮定すると、理論容量は 308 mAh/g である。 LiMn_2O_4 の理論反応を 1 電子反応と仮定すると、理論容量は 148 mAh/g である。 LiCoO_2 の理論反応を 0.5 電子反応と仮定すると、理論容量は 137 mAh/g である。

30

【0092】

また、表 3 から、平均細孔径が 20 nm 以下であり、かつ細孔容積が $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である多孔性正極活物質 1～5 を用いると、保存後の容量維持率が 80% 以上になることが判る。多孔性正極活物質 6 のように、平均細孔径が 20 nm を超え、細孔容積が $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ を超えると、多孔性正極活物質と固体電解質膜との反応が進みすぎ、保存時の容量劣化が大きくなるものと考えられる。

【0093】

(実施例 2)

多孔性正極活物質 4 を用い、かつ真空乾燥時間を 5 時間から表 4 に示す時間に変更する以外は、実施例 1 と同様にして、全固体型ポリマー電池 4 を作製した。ここで、真空乾燥時間とは、正極合材ペーストを厚さ $15 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔（正極集電体）の片面に塗布し、 85°C で真空乾燥する際の時間である。多孔性正極活物質 4 の細孔容積に対する NMP 量（体積%）、電池容量（ mAh/g ）および保存試験後の容量維持率（%）を、実施例 1 と同様にして求めた。結果を表 4 に示す。なお、表 4 において乾燥時間 5 時間の各値は、実施例 1 における各値を、比較のために再掲したものである。

40

【0094】

【表 4】

正 極 活物質	正極活物質 組成	乾燥時間 (時間)	NMP 量 (体積%)	電池容量 (mA h / g)	保存試験後の 容量維持率 (%)
4	MnO ₂	0	8	260	65
4	MnO ₂	1	3	260	81
4	MnO ₂	5	0.03	257	90
4	MnO ₂	24	0.01	236	90
4	MnO ₂	48	0.005	190	90

10

【0095】

表 4 から、乾燥時間が長くなると、NMP 量が減少することが判る。また、放電試験の結果から、NMP 量が 0.01 体積%以上であると、200 mA h / g 以上の電池容量が得られることが判る。ただし、乾燥時間が 0 時間と 1 時間の結果を比較することにより、NMP 量が 0.5 体積%を超えると、保存試験後の容量維持率が低下し、保存後の劣化が大きくなることが判る。これは、NMP が正極中で過剰になり、遊離状態になって保存時に負極へ移動し、負極のリチウムと反応して絶縁性の被膜が形成され、保存後の特性が低下したものと考えられる。また、NMP が遊離状態であるため、電池の信頼性および安全性も低下していると推測される。

20

【0096】

(実施例 3)

電解二酸化マンガン湿式粉碎する際の溶媒を 2-プロパノール (第 2 級アルコール) から、2-メチル-2-ブタノール (第 3 級アルコール)、水またはエタノール (第 1 級アルコール) に変更し、かつ粉碎時間を 12 時間とする以外は、実施例 1 と同様にして、全固体型ポリマー電池用正極、および全固体型ポリマー電池を作製した。

【0097】

多孔性正極活物質の平均細孔径および細孔容積ならびに細孔容積に対する NMP 量を、実施例 1 と同様にして測定した。また、Mn 価数は、J I S - K 1 4 6 7 に従って化学滴定し、二酸化マンガン以外の不純物が全て MnSO₄ と仮定し、見掛け上の Mn 価数を算出した。電池容量は実施例 1 と同様にして求めた。結果を表 5 に示す。

30

【0098】

【表 5】

正 極 活物質	正 極 活物質 組成	粉碎溶媒	細孔容積 (cm ³ /g)	平 均 細孔径 (nm)	Mn 価数	NMP 量 (体積%)	電池容量 (mAh/g)
4	MnO ₂	2-プロパノール	0.11	12	3.9	0.03	260
7	MnO ₂	2-メチル-ブタノール	0.11	12	3.9	0.03	250
8	MnO ₂	水	0.13	15	3.3	0.03	200
9	MnO ₂	エタノール	0.13	15	3.4	0.03	200

40

【0099】

表 5 から、多孔性正極活物質 8、9 を用いると、電池容量が低下することが判る。多孔性正極活物質 8、9 は、湿式粉碎時に、粉碎溶媒としてエタノールまたは水を用いたものである。粉碎溶媒が水またはエタノールであると、Mn 価数が小さくなり、Mn₂O₃ や Mn₃O₄ などの不純物が生成していることが判明した。これは、水および第 1 級アルコールが、第 2 級アルコールおよび第 3 級アルコールに比べて、耐酸化性に劣るため、湿式粉碎時に粉碎溶媒と二酸化マンガンが反応して二酸化マンガンが還元されるためであると考えられる。このため、第 2 級および第 3 級アルコールを用いた場合よりも、電池容量が低下

50

するものと考えられる。

【産業上の利用可能性】

【0100】

本発明では、細孔容積が大きい多孔性正極活物質を用いるにもかかわらず、高い電池容量を有する全固体型ポリマー電池を提供できる。そして、漏液の恐れがないことから信頼性および安全性が高く、またポリマー電解質の形状自由という特徴を活かした、薄型でフレキシブルな全固体型ポリマー電池を提供できる。本発明の全固体型ポリマー電池は、たとえば、携帯情報端末、携帯電子機器、医療用機器などの、薄型でかつ信頼性が要求されるデバイスの電源として好適に利用できる。

【図面の簡単な説明】

10

【0101】

【図1】本発明の実施形態の1つである全固体型ポリマー電池用正極の構成を簡略化して示す縦断面図である。

【図2】本発明の実施形態の一つである全固体型ポリマー電池の構成を模式的に示す縦断面図である。

【図3】本発明の他の実施形態である全固体型ポリマー電池の構成を模式的に示す縦断面図である。

【図4】多孔性正極活物質を含有する正極活物質層を含む正極板の、厚さ方向の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】ラミネート型の全固体型ポリマー電池の構成を簡略化して示す上面図である。

20

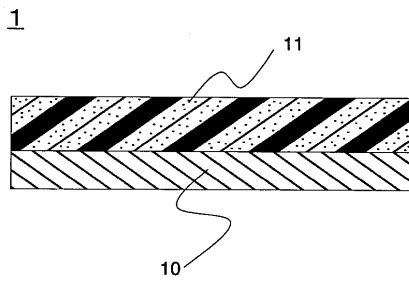
【符号の説明】

【0102】

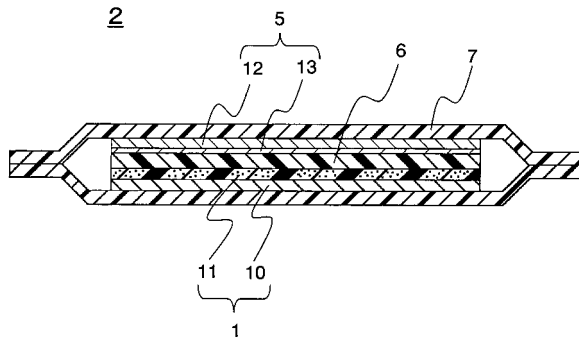
- 1 全固体型ポリマー電池用正極
- 2、3、4 全固体型ポリマー電池
- 5 負極
- 6 固体電解質膜
- 7 ラミネート外装体
- 8 シール材
- 10 正極集電体
- 11 正極活物質層
- 12 負極集電体
- 13 負極活物質層
- 15 電極群
- 16 正極リード
- 17 負極リード
- 18 外装ケース

30

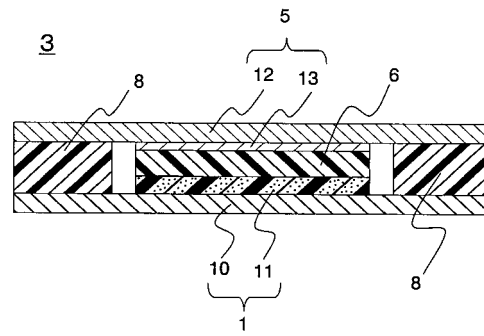
【図 1】



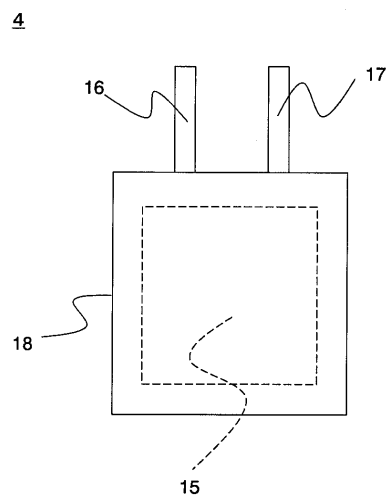
【図 2】



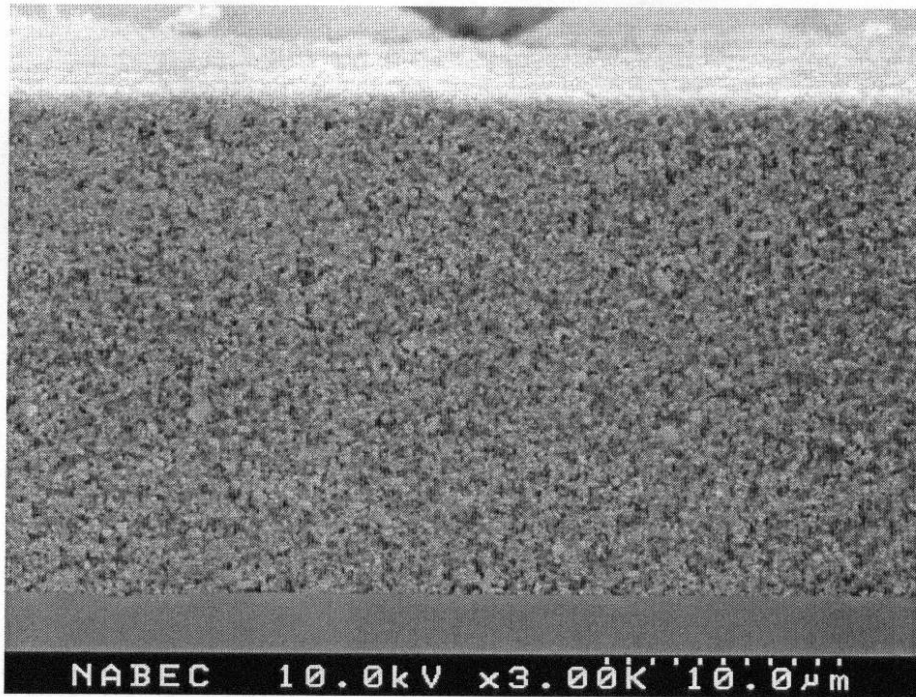
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H01M 6/18 (2006.01)		H01M 6/18	E	
H01M 4/06 (2006.01)		H01M 4/06	N	

(72)発明者 金村 聖志
東京都八王子市南大沢 1-1 首都大学東京 南大沢キャンパス内

(72)発明者 中野 広幸
愛知県名古屋市中東区宝が丘 2-4-8 ジョイフル宝が丘 304

Fターム(参考) 5H024 AA03 AA12 BB02 BB07 BB08 CC02 CC03 CC04 DD17 EE09
FF23 HH11 HH15
5H029 AJ03 AJ06 AJ12 AK02 AK03 AK04 AK05 AL11 AL12 AM07
AM16 BJ02 BJ03 BJ04 BJ12 BJ14 CJ02 CJ08 CJ22 DJ08
DJ09 DJ13 EJ11 EJ12 HJ06 HJ07 HJ14
5H050 AA08 AA12 AA15 BA16 BA18 CA01 CA02 CA05 CA07 CA10
CA11 CA20 CB12 DA02 DA09 DA13 EA21 EA23 FA02 FA03
FA05 FA13 FA15 GA02 GA05 GA10 GA22 HA06 HA07 HA14