

(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2011-90952
(P2011-90952A)

(43) 公開日 平成23年5月6日(2011.5.6)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 0	5 H O 2 1
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2	5 H O 2 9
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 F	
HO 1 M 10/056 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 5	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2009-244751 (P2009-244751)
(22) 出願日 平成21年10月23日 (2009.10.23)

(71) 出願人 000004341
日油株式会社
東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(74) 代理人 100162628
弁理士 谷口 博
(74) 代理人 100119286
弁理士 谷口 操
(72) 発明者 内山 正規
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-3 日油
株式会社内
(72) 発明者 伊藤 哲哉
神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-3 日油
株式会社内

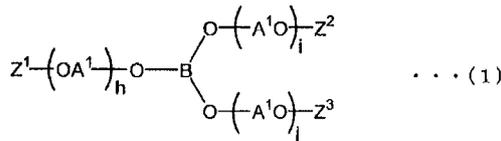
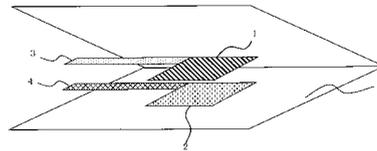
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性高分子電解質及びそれを用いた二次電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】揮発性、引火性が低く、薄くしても十分な機械的強度を有する高分子電解質と、それを用いた内部抵抗の小さい二次電池を提供する。

【解決手段】式(1)で示される重合体と、式(2)で示される高分子化合物、及びガラス繊維不織布を含んだ高分子電解質とそれを用いた二次電池。



(Bはホウ素原子、Zは不飽和二重結合を有する重合性官能基、AOはオキシアルキレン基を示す。) R¹O-(A²O)_k-R²・・・式(2) (Rは炭化水素基、又は含フッ素炭化水素基、AOはオキシアルキレン基を示す。)

【選択図】 図1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

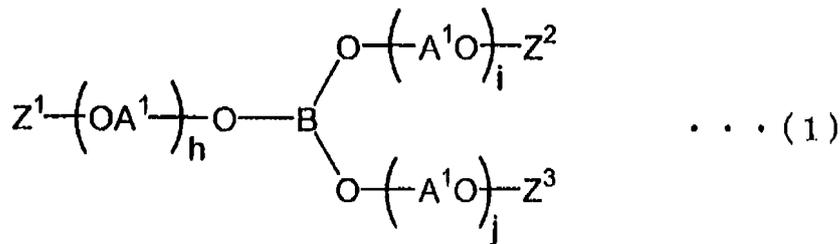
式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体、式(2)で示される高分子化合物及びガラス繊維不織布を含み、

式(1)で示される化合物の重合体と式(2)で示される高分子化合物の質量比(式(1)で示される化合物の重合体の質量/式(2)で示される高分子化合物の質量)が5/95~60/40の範囲であり、

前記ガラス繊維不織布が無機バインダーを含み、ガラス繊維の各々の繊維直径が0.1~30μmの範囲であり、最大繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径は最小繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径の3~100倍である、電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

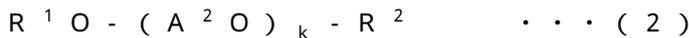
10

【化 1】



20

(Bはホウ素原子、 Z^1, Z^2, Z^3 は不飽和二重結合を有する重合性官能基、 A^1O は炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上であり、 h, i, j はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1~10を示す。)



(R^1, R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、又は含フッ素炭化水素基、 A^2O は炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上であり、 k はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって4~20を示す。)

【請求項 2】

前記ガラス繊維不織布の目付け量が2~65g/m²である、請求項1に記載の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

30

【請求項 3】

式(2)で示される高分子化合物の k が4~12である、請求項1又は2に記載の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

【請求項 4】

式(2)で示される高分子化合物のエーテル化率が95%以上である、請求項1~3のいずれか1項に記載の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

【請求項 5】

電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質が、さらに、ビニレンカーボネート、環状スルホン酸又は環状亜硫酸エステルを含み、(ビニレンカーボネート、環状スルホン酸又は環状亜硫酸エステルの質量)/(式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の質量+式(2)で示される高分子化合物の質量)=0.1/100~10/100の範囲である、請求項1~4のいずれか1項に記載の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

40

【請求項 6】

カチオンを放出及び吸蔵する正極活物質を含む正極と、該正極から放出されたカチオンを吸蔵及び放出する負極活物質を含む負極、又はリチウム金属若しくはリチウム合金からなる負極と、該正極及び該負極の間に介在して該カチオンを移動させる電解質とを有し、前記電解質が請求項1~5のいずれか1項に記載の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質であることを特徴とする、二次電池。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン伝導性高分子電解質及びそれを用いた二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、各種電子・電気機器の高性能・高機能化あるいは小型・軽量・薄型化に対する市場の要求が非常に大きくなっている。これらの要求を実現するため、エネルギー供給デバイスである電池に対しては、従来の鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池から、より高いエネルギー密度や出力密度を有するリチウムイオン二次電池への置き換えが急速に進んでいる。

10

また、小型・軽量・薄型化に対し、アルミニウムフィルムを芯材にしたラミネートフィルムを外装体を用いた超薄型、超軽量な電池が望まれている。しかしながら、ラミネートフィルムは、変形又は傷つきやすいため、一般的なりチウムイオン二次電池に用いられているカーボネート等の高引火性、高揮発性非水溶媒液が外部に漏れ出すと、最悪の場合は発火に至る危険性がある。

これに対して、カーボネート等の非水溶媒を高分子でゲル化したゲル状電解質の開発が行われている。このような試みとしては、例えば、カーボネート系溶媒とポリエチレングリコールジアクリレートからなるゲル状電解質が提案されている（例えば特許文献1）。また、薄く、機械的強度が高い電解質を得るために、ガラス繊維不織布を支持体としたカーボネート系ゲル状電解質が提案されている（例えば特許文献2）。

20

ゲル状電解質は、カーボネート系溶媒の揮発性や引火性を抑制する効果があるので、上記の問題に対するリスクを多少低減する効果が期待できるが、実用上、十分なイオン伝導度を得るためには、大量の非水溶媒を用いる必要があるために、本質的な問題の解決には至っていない。

これに対して、高分子電解質を用いたリチウムイオン二次電池が提案されている。化学的に安定な高分子電解質を用いることで、従来の液状電解質やゲル状電解質を用いた場合と比較して、電解質の揮発性や引火性を大幅に抑制することが可能になることから、電池の安全性や信頼性が飛躍的に向上すると考えられている。

このような試みとしては、例えば、ポリエチレンオキシド系高分子に特定のアルカリ金属塩を含有させた高分子電解質が広く知られている（例えば特許文献3）が、イオン伝導性が低いため、常温付近で実用上十分な出力が得られないという問題があった。

30

また、含ホウ素重合性モノマーとポリアルキレンオキシドからなる二次電池用高分子電解質とこれを用いた電池が報告されている（例えば特許文献4）。上記高分子電解質は、高温環境下での安定性に優れ、高いイオン伝導度を有するが、機械的強度が低いため、100 μ m以下の薄く均一な電解質を得ることが困難であった。そのため、電池が厚くなることによって内部抵抗が大きくなり、容量エネルギー密度が小さくなるという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平11-214038号公報

【特許文献2】特開平11-260336号公報

【特許文献3】特開2006-134817号公報

【特許文献4】特開2008-277276号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その解決しようとする課題は、揮発性、引火性が低く、薄膜状に成形可能であり、かつ薄膜状に成形しても実用上十分な機械的強度を有する、電気デバイス用イオン伝導性高分子電解質と、それを用いた実用上十分に

40

50

薄く、内部抵抗が小さい二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

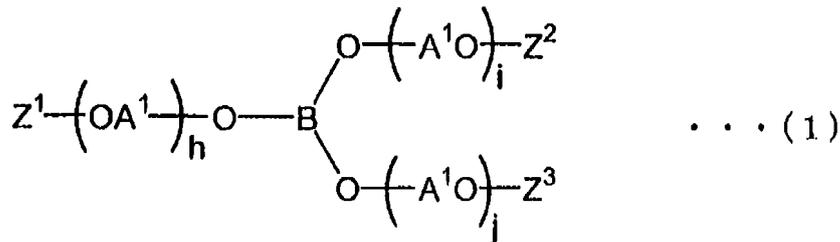
すなわち本発明は、以下に示されるものである。

(A) 式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体、式(2)で示される高分子化合物、及びガラス繊維不織布を含み、該式(1)で示される化合物の重合体と該式(2)で示される高分子化合物の質量比(式(1)で示される化合物の重合体の質量/式(2)で示される高分子化合物の質量)が5/95~60/40の範囲であり、前記ガラス繊維不織布が、無機バインダーを含み、ガラス繊維の各々が0.1~30μmの繊維直径を有し、最大繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径は最小繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径の3~100倍であることを特徴とする、電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

10

【0006】

【化1】

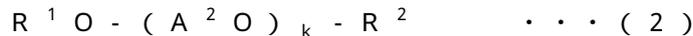


20

【0007】

(Bはホウ素原子、 Z^1, Z^2, Z^3 は不飽和二重結合を有する重合性官能基、 A^1O は炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上であり、 h, i, j はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1~10を示す。)

【0008】



(R^1, R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、又は含フッ素炭化水素基、 A^2O は炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上であり、 k はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって4~20を示す。)

30

【0009】

(B) ガラス繊維不織布が、2~65g/m²の目付け量である前記の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

(C) 式(2)で示される高分子化合物の k が4~12である前記の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

(D) 式(2)で示される高分子化合物のエーテル化率が95%以上である前記の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

【0010】

(F) 前記の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質が、ビニレンカーボネート、環状スルホン酸、環状亜硫酸エステルを、(ビニレンカーボネート、環状スルホン酸、環状亜硫酸エステルの質量)/(式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の質量+式(2)で示される高分子化合物の質量)=0.1/100~10/100の範囲で含む電気化学デバイス用高分子電解質

40

【0011】

(G) カチオンを放出及び吸蔵する正極活物質を含む正極と、該正極から放出されたカチオンを吸蔵及び放出する負極活物質を含む負極、又はリチウム金属若しくはリチウム合金からなる負極と、該正極及び該負極の間に介在して該カチオンを移動させる電解質層とを有し、この電解質層が前記の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質であること

50

を特徴とする二次電池。

【発明の効果】

【0012】

本発明のイオン伝導性高分子電解質は、イオン伝導性に優れ、非水溶媒が不要ないし低減できるので、揮発性、引火性が極めて低く、 $100\mu\text{m}$ 以下に薄く加工しても、実用上十分な機械的強度を有する。そのため、この電解質を正極と負極の間に介在した二次電池は、内部抵抗が小さくイオン伝導性に優れ、しかも薄く加工しても機械的強度に優れるため、超軽量・超薄型化が可能であり、例えば、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ポータブルオーディオプレイヤー、携帯液晶テレビ等の携帯AV機器、ノート型パソコン、携帯電話、通信機能付き電子手帳等の携帯情報端末など、軽量、小型が求められる電気化学デバイス用の電池として、特に有用である。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例及び比較例で用いた試験用電池の構造を示す模式斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

式(1)中の Z^1 、 Z^2 、 Z^3 は、それぞれ独立に不飽和二重結合を有する重合性官能基であり、例えば、アクリル基、メタクリル基、ビニル基及びアリル基等が挙げられ、なかでも、反応性が高いことからアクリル基又はメタクリル基が好ましい。 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 はそれぞれ異なっても良い。

20

【0015】

式(2)中の R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1~10の炭化水素基、あるいは含フッ素炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基、2,2,2-トリフルオロエチル基、4,4,4-トリフルオロブチル基、2-(パーフルオロオクチル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル基、2,3-ジフルオロフェニル基、2,5-ジフルオロベンジル基、2,3,5,6-テトラフルオロフェニル基、2,3,6-トリフルオロフェニル基、2-(トリフルオロメチル)ベンジル基、2-(パーフルオロヘキシル)エチル基等の含フッ素炭化水素基などが挙げられる。得られるイオン伝導性高分子電解質のイオン伝導度の点から、炭素数4以下の炭化水素基、あるいは炭素数4以下の含フッ素炭化水素基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

30

【0016】

式(1)中の A^1O 、及び式(2)中の A^2O は、それぞれ独立に炭素数2~4のオキシアルキレン基であり、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基等が挙げられる。得られるイオン伝導性高分子電解質のイオン伝導度の点から、炭素数2~3のオキシアルキレン基が好ましく、オキシエチレン基及びオキシプロピレン基が特に好ましい。オキシアルキレン基は1種単独でも、2種以上であっても良く、1分子中の種類が異なっても良い。また、式(1)中の h 、 i 、 j はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、各々独立に1~10であり、好ましくは1~3である。

40

【0017】

式(2)中の k はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、4~20であり、好ましくは4~12である。

式(2)中の k が4未満だと得られる高分子電解質の高温環境下での化学的安定性が低下する。一方、 k が20より大きくなると高分子電解質のイオン伝導性が低下し、また柔軟性が低下し電極界面との接触性が悪化するため、電池に用いたときに実用上十分な出力

50

が得られない。

式(1)中のh、i、jと式(2)中のkが上記範囲内にあると、高い化学的安定性を有し、電池に用いたときに実用上十分な出力を有するイオン伝導性高分子電解質が得られる。

式(1)の重合性含ホウ素化合物及び式(2)の高分子化合物としては、例えば、表1及び2に示す化合物が例示される。

【0018】

式(1)で示される末端に重合性官能基を有する重合性含ホウ素化合物は、公知の方法によって製造できる。特に製造方法は制限されないが、得られる化合物の純度と水分含有量の観点から、特開2008-117762号公報に開示された方法で製造することが好ましい。

10

【0019】

式(2)で示される両末端に炭化水素基又は含フッ素炭化水素基を有する高分子化合物は、公知の方法によって製造することができる。製造方法は特に限定されないが、得られる化合物の純度と水分含有量の観点から、特開2008-117762号公報に開示された方法で製造することが好ましい。

この際、電解質の安定性と電解質を用いた電池の信頼性の観点から、下記の数式(1)で示されるエーテル化率が、95%以上であることが好ましく、さらに好ましくは97%以上であり、98%以上であることが最も好ましい。

(1-式(2)で示される高分子化合物の水酸基価/対応するポリアルキレンオキシドモノエーテルの水酸基価) × 100 ……数式(1)

20

なお、数式(1)の計算に使用する水酸基価とは、JIS-K-0070に準拠して測定した値である。

【0020】

式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体と式(2)で示される高分子化合物の比率は、質量比で(式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体の質量)/(式(2)で示される高分子化合物の質量) = 5/95 ~ 60/40の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは、10/90 ~ 45/55の範囲であり、特に好ましくは、13/87 ~ 35/65の範囲である。この質量比が5/95より小さくなると、得られるイオン伝導性高分子電解質膜の機械的強度が低下し、取り扱いが難しくなる傾向がある。また、この質量比が60/40より大きくなると、電解質膜の柔軟性が乏しくなり、イオン伝導度が低下する傾向がある。

30

【0021】

本発明のイオン伝導性高分子電解質には、電解質の強度や可とう性を向上させる目的で、本発明の目的と作用効果を損なわない範囲で、式(

1)で示される化合物の重合体として、共重合可能な重合性化合物()を含む共重合体を用いても良い。重合性化合物()としては、例えば、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(

メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート等の一価のアルコールの(メタ)アクリル酸エステル、グリセロール1、3ジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(

40

メタ)アクリレート等の多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステル、アルキロキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリス(ポリアルキレングリコール)エーテルトリメタアクリレート、トリメチロールプロパントリス(ポリアルキレングリコール)エーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリアルキレンオキシド付加物グリシジルエーテル類等のポリアルキレングリコール誘導体が挙げられる。なかでも得

られるイオン伝導性高分子電解質のイオン伝導度の観点から、メチルアクリレート、メチ

50

ルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましい。また、上記の重合性化合物()は、1種又は2種以上を併用しても良い。重合体として、式(1)で示される化合物と重合性化合物()の共重合体を用いる場合、重合性化合物()は式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体の質量に含まれるものとする。該共重合体中に占める重合性化合物()の割合は、80質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましい。

【0022】

また、本発明のイオン伝導性高分子電解質には、本発明の目的と作用効果を損なわない範囲で、高分子化合物()や非水溶媒を加えても良い。

高分子化合物()としては、本発明のイオン伝導性高分子電解質に対して相容性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリ(エチレンオキシド-プロピレンオキシド)共重合体(PEO-PPO)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ヘキサフルオロプロピレン-アクリロニトリル共重合体(PHFPP-AN)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ポリビニルアルコール(PVA)等が挙げられる。また、既述の重合性化合物()の1種又は2種以上を、予めバルク重合、溶液重合、乳化重合等により重合し、得られた重合性化合物()の重合体を高分子化合物()として用いても良い。

【0023】

前記の非水溶媒としても、本発明のイオン伝導性高分子電解質に対して相容性を有するものであれば特に制限はなく、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、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等の炭酸エステル化合物、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物が挙げられる。これらの非水溶媒は、1種又は2種以上を混合して用いても良い。

【0024】

本発明のガラス繊維不織布に含まれるガラス繊維は、各々が0.1~30 μ mの繊維直径をそれぞれ有する。繊維直径が0.1 μ m未満であると、モノマー溶液の含浸性が低下することによって、均一なイオン伝導性高分子電解質の作製が困難になり、30 μ mを超えると、ガラス繊維の拘束力が低下することによって、イオン伝導性高分子電解質の機械的強度が弱くなる傾向にある。

【0025】

ガラス繊維不織布を構成するガラス繊維のうち、最大繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径は、最小繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径の3~100倍であり、5~40倍であることが好ましい。繊維直径の小さいガラス繊維は、イオン伝導性高分子電解質の引張強度を向上させる目的で用いられ、繊維直径の大きいガラス繊維は、剛性を向上させることに加え、モノマー溶液の含浸性を向上させることにより、均一な電解質膜の作製を目的として用いられる。最大繊維直径に対する最小繊維直径の比が3倍未満であると、それぞれのガラス繊維の持つ特性が似たものになり、電解質膜の機械的性質に対する相補的効果が低くなり、100倍を超えるとガラス繊維の拘束力が弱くなることにより、電解質膜の機械的強度が低下する傾向にある。

【0026】

本発明のガラス繊維不織布に使用されるガラス繊維は、溶融ガラスを遠心力等によって吹き飛ばすことによって得る方法、溶融ガラスを延伸することによって得る方法、あるいは、解繊によって得る方法等の、公知のいずれの方法によって得られるものであってもよい。

ガラス繊維不織布は、繊維直径の異なる2種又は3種以上のガラス繊維を水中で混合して掬い取る等の通常の湿式抄造法によって製造することができる。

【0027】

湿式抄造時に、無機バインダーを添加し、ガラス繊維と均一に混合することによって、ガラス繊維同士の交点が無機バインダーによって固定されたガラス繊維不織布が得られる。無機バインダーを含むガラス繊維不織布は、寸法安定性の高い3次元構造体を形成し、また、樹脂系のバインダーに比較して耐熱性に優れる。無機バインダーの添加量は、ガラス繊維不織布100質量%に対し3~40質量%程度とする。

無機バインダーとしては、例えば、鱗片状シリカ(二酸化ケイ素)やシリカ-チタニア、ガラスフレーク、コロイダルシリカ等を用いることができるが、鱗片状シリカが好ましく、平均粒径2 μ m以下(レーザー散乱法)、アスペクト比10以上の鱗片状シリカを含むものがより好ましい。また、他の無機材料を用いてもよく、凝集剤としての有機バインダーを含んでもよい。尚、鱗片状シリカとは、二酸化ケイ素で形成される厚みがナノサイズの極めて薄い鱗片状の粒子のことであり、アスペクト比とは、厚みに対する鱗片板の最大長さの比率である。

【0028】

前記ガラス繊維不織布の目付け量は2~65g/m²の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは、3~35g/m²である。2g/m²未満になるとイオン伝導性高分子電解質の機械的強度が低下する傾向にあり、65g/m²を超えるとイオン伝導度が低下する傾向にある。

【0029】

市販の製品を使用する場合には、次の方法によって不織布を構成するガラス繊維の直径を求め、本発明の規定を満たすものを選択する。

即ち、イオン伝導性高分子電解質を500で加熱することで高分子成分を除去し、ガラス繊維不織布を得る。次いで、ガラス繊維不織布の平面を観察面として、走査電子顕微鏡などを用いて、3,000倍の倍率で写真に撮り、各々の繊維の繊維直径を測定する。この中で、最も大きな繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径を最大繊維直径、最も小さな繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径を最小繊維直径とする。ここで繊維直径とは、繊維軸に対して直角方向の繊維の幅をいう。但し、複数の繊維が重なり合っており、他の繊維の陰になってその幅が測定できない場合、また複数の繊維が溶融するなどして、太い繊維になっている場合には、これらのデータは削除する。

【0030】

イオン伝導性高分子電解質に占めるガラス繊維不織布の割合は、イオン伝導性高分子電解質100質量%に対して2~50質量%であることが好ましい。より好ましくは、5~30質量%である。2質量%未満であると、電解質の機械的強度が低下し、50質量%を超えると、電解質の膜圧が厚くなり、電池のエネルギー容量密度が低下する傾向にある。

【0031】

本発明のイオン伝導性高分子電解質は、ビニレンカーボネート、環状スルホン酸、又は環状亜硫酸エステルを含んでも良く、環状スルホン酸としては、例えば、1,3-プロパンスルトン、1,2-プロパンスルトン、1,3-ブタンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,3-ペンタンスルトン等が、環状亜硫酸エステルとしては、例えば、エチレンサルファイト、ビニルエチレンサルファイト、ジビニルエチレンサルファイト、プロピレンサルファイト等が挙げられる。このうち、ビニレンカーボネート、1,3-プロパンスルトン、エチレンサルファイトが好ましい。その含有量は、(ビニレンカーボネート、環状スルホン酸、環状亜硫酸エステルの質量)/(式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の質量+式(2)で示される高分子化合物の質量)=0.1/100~10/100の範囲内であることが好ましい。さらに好ましくは0.5/100~3/100である。これらのビニレンカーボネート、環状スルホン酸、環状亜硫酸エステルは、1種又は2種以上を混合して用いても良い。

【0032】

式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体、式(2)で示される高分子化合物、及び所望により電解質塩を含む本発明のイオン伝導性高分子電解質は、公知の方法を用いて得ることができる。

10

20

30

40

50

(構成要件ではないので、所望成分としましたが、よろしいですか？)

例えば、式(1)で示される重合性含ホウ素化合物と式(2)で示される高分子化合物と電解質塩を各種の混練機や攪拌機を用いて均一に混合・分散した後、得られたモノマー溶液をガラス繊維不織布に含浸させ、可視光、紫外線、電子線、熱等のエネルギーを使用し、適宜、重合開始剤などを用いて重合することにより、目的とするイオン伝導性高分子電解質を得ることができる。

その際の重合形式はイオン重合、ラジカル重合のいずれによってもイオン伝導性高分子電解質を得ることができる。

本発明において、式(1)で示される含ホウ素化合物の重合体と式(2)で示される高分子化合物を含むイオン伝導性高分子電解質の作製に際して、重合開始剤は使用しても、使用しなくても良いが、作業性や重合速度の観点から、熱ラジカル重合開始剤を使用した熱重合が好ましい。

【0033】

熱ラジカル重合開始剤としては、通常用いられる有機過酸化物やアゾ化合物から選択すれば良く特に制限はないが、熱ラジカル重合開始剤の具体例としては、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、クミルパーオキシネオデカネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ3,5,5-トリメチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサンのパーオキシエステル類、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール類、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルパレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。

上記の熱ラジカル重合開始剤は、所望の重合温度と重合体の組成により適宜選択して用いられれば良いが、電気化学デバイスに用いられる部材を損なわない目的から、分解温度及び分解速度の指標である10時間半減期温度の範囲として30~90のもの好ましい。

熱ラジカル重合開始剤を用いた重合体の作製は、用いた熱ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度に対して±10程度の温度範囲で、重合体中の重合性不飽和二重結合が実質的に無くなるまで適宜重合時間を調整して行えば良い。

【0034】

本発明の電解質塩は、イオン伝導性高分子電解質に可溶のものならば、特に制限はないが、以下に挙げるものが好ましい。すなわち、金属陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、トリフルオロメタンスルフォニドイミド酸イオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド酸イオン、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、ビスオキサトホウ酸イオン、低級脂肪族カルボン酸イオンから選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。金属陽イオンとしてはLi、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca及びBa金属イオンが挙げられる。電解質塩濃度は、イオン伝導性高分子電解質1kgに対して、0.001~5モルの範囲であることが好ましく、0.01~3モルの範囲であることがより好ましい。この値が5モルを超えるとイオン伝導性高分子電解質前駆体の加工性や成形性が低下し、さらに得られたイオン伝導性高分子電解質の

10

20

30

40

50

圧縮強さや曲げ強さが低下する傾向がある。

【0035】

本発明におけるリチウムを可逆的に吸蔵放出する正極は、正極活物質、導電助材、結着剤を含む正極合材を集電体に上に製膜してなるリチウム二次電池用の正極として従来公知のものを用いれば良く、特に制限はない。前記の正極活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、リン酸鉄リチウム (LiFePO_4) 等が利用できる。前記の導電助材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、カーボンナノファイバー等の導電性炭素材料を挙げることができる。前記の結着剤としては、例えば、本発明のイオン伝導性高分子電解質や前記高分子化合物 () 等が挙げられる。

10

【0036】

本発明におけるリチウムを可逆的に吸蔵放出する負極としては、負極活物質と結着剤を含む負極合材を銅箔等の集電体に上に製膜してなる負極や金属箔等、リチウム二次電池用の負極として従来公知のものを用いれば良く、特に制限はない。

負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等の一般的な炭素材料、炭素繊維、リチウムと合金化する金属、あるいは炭素粒子表面に金属を担持させた材料等が用いられる。このような金属としては、例えば、リチウム、アルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム、マグネシウムとそれらの合金が挙げられる。また、該金属又は金属の酸化物も負極活物質として利用できる。

前記の結着剤としては、例えば、本発明のイオン伝導性高分子電解質や前記高分子化合物 () 等が挙げられる。

20

【0037】

本発明における正極と負極の作製方法には、特に制限は無く、従来公知のリチウム二次電池用電極の作製方法を用いて行えば良いが、例えば、以下の方法で作製することもできる。活物質と導電助材を含む混合物を、前記イオン伝導性高分子電解質の前駆体、あるいは高分子化合物 () の低沸点溶剤溶液等と混合することでスラリーを得る。次いで、このスラリーを金属箔等の集電体上に塗布した後、加熱によりスラリーに含まれる溶剤を除去し、ロールプレス等により加圧することで目的とする電極を得ることができる。スラリーが重合性官能基を有する化合物を含む場合には、前記の加圧の際にも加熱することで、重合性官能基を完全に重合することが、カチオンの移動を円滑にする目的から好ましい。

30

【0038】

本発明の二次電池の作製方法には、特に制限は無く、従来公知の二次電池の作製方法を用いて行えば良いが、例えば、以下の方法で作製することもできる。

前記の金属箔上に塗布して得られた正極と負極との間にイオン伝導性高分子電解質を挟み込むことで作製することができる。あるいは、正極又は負極の上に該高分子電解質の前駆体や極性溶剤の溶液を塗布した後、重合又は溶剤除去することで正極又は負極の上に高分子電解質膜を形成し、これらを貼り合わせることで作製することもできる。正極と負極との間にイオン伝導性高分子電解質を挟着した電池ユニットは、通常のアルミラミネートフィルムで真空パックすることによって薄型電池とすることができる。

40

【0039】

本発明の二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ポータブルオーディオプレイヤー、携帯液晶テレビ等の携帯AV機器、ノートパソコン、携帯電話、通信機能付き電子手帳等の携帯情報端末、その他、携帯ゲーム機器、電動工具、電動式自転車、ハイブリット自動車、電気自動車、電力貯蔵システム等の幅広い分野において使用することができる。

【実施例】

【0040】

以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、本実施例では、特にことわりのない限り、アルゴン雰囲気下で試料調製及び充放電試験を行った。

50

【0041】

電極の作製例

< Mn系正極 > : マンガン酸リチウム粉末 (日揮化学株式会社製、商品名 E06Z)、非晶性カーボン (呉羽化学工業株式会社製、商品名カーボトロン PE) 及びポリフッ化ビニリデン N-メチルピロリドン 10質量%溶液 (呉羽化学工業株式会社製、商品名 KF1120) を N-メチルピロリドンを除いた固形成分の質量比で 80/10/10 になるよう配合し、適宜、N-メチルピロリドンを追加して粘度調整をしながら、プラネタリーミキサーで混練し、スラリー状の分散溶液を得た。得られた分散溶液をドクターブレードにより厚さ 200 μm でアルミニウム箔 (厚さ 20 μm) 上に塗布した後、真空下 100 で 5 時間乾燥した。乾燥終了後、卓上プレス機を用いてアルミ箔を除いた正極の密度が 1.0 g/cm³ になるように室温で圧縮してから、40 × 60 mm の大きさに切り出し、集電用タブとして 4 × 40 × 0.1 mm のアルミタブを超音波溶接により接合し Mn 系正極を得た。

10

【0042】

< Li 負極 > : 厚さ 0.5 mm のリチウム金属 foil (本城金属株式会社製) から 40 × 60 mm の小片を切り出し、集電用タブとして、4 × 40 × 0.1 mm のニッケルタブを接合し、Li 負極を得た。

< 天然黒鉛負極 > : 負極活物質である天然黒鉛粉末 88 質量%、導電助剤となるアセチレンブラック 2 質量%、結着剤となるポリフッ化ビニリデン 10 質量% の割合で配合し、N-メチルピロリドン (呉羽工業 (株) 製、商品名 KF1120) に分散した後にプラネタリーミキサーで混練し、スラリー状の分散溶液を得た。得られた分散溶液をドクターブレードにより厚さ 60 μm で銅箔上に塗布した後、真空下 100 で 5 時間乾燥した。乾燥終了後、卓上プレス機を用いて室温で圧縮してから、40 × 60 mm の大きさに切り出し、集電用タブとして 4 × 40 × 0.1 mm の銅タブを超音波溶接により接合し天然黒鉛負極を得た。

20

【0043】

(実施例 1)

アルゴン置換したグローブボックス内で、重合性含ホウ素化合物 A (化学構造を表 1 に示す) 2.0 g に高分子化合物 a (化学構造を表 2 に示す) 8.0 g を加え、均一になるまで攪拌した後、リチウムビス (ペンタフルオロエタン スルホニル) イミド (3M 社製、商品名 フロラード L-13858、LiBETI と記載) 2.3 g を加え、溶解するまで攪拌した。次いで、重合開始剤としてアゾイソプロチロニトリル 0.05 g を加え、溶解するまで攪拌して高分子電解質前駆体を得た。また、ガラス繊維 80 質量% と、無機バインダーとしての鱗片状シリカ 20 質量% とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて 0.1 MPa の圧力を掛けた後、150 にて乾燥してガラス繊維不織布 (目付け量: 10 g/m²、ガラス繊維の最小繊維直径: 0.5 μm、ガラス繊維の最大繊維直径: 7.5 μm) を得た。上記ガラス繊維不織布に高分子前駆体を PET フィルム上で塗布し、80 で 2 時間重合反応して、膜厚 50 μm の高分子電解質 I を得た。尚、膜厚は 25 環境下で電解質を 1 N の圧力で加圧したときの電解質膜の厚さをマイクロメーターで測定したものである。

30

40

【0044】

(実施例 2)

実施例 1 の高分子化合物 a を高分子化合物 b (化学構造を表 2 に示す) に、ガラス繊維の最小繊維直径が 0.5 μm、最大繊維直径が 7.5 μm であるガラス繊維不織布を最小繊維直径が 0.9 μm、最大繊維直径が 6.3 μm であるガラス繊維不織布に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 50 μm の高分子電解質 II を得た。

【0045】

(実施例 3)

実施例 1 の重合性含ホウ素化合物 A の質量を 4.0 g に、高分子化合物 a 8.0 g を高分子化合物 c (化学構造を表 2 に示す) 6.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様に電解

50

質を作製し、膜厚 50 μm の高分子電解質 III を得た。

【0046】

(実施例 4)

実施例 1 の重合性含ホウ素化合物 A 2.0 g を重合性含ホウ素化合物 B (化学構造を表 1 に示す) 1.0 g に、高分子化合物 a 8.0 g を 9.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 50 μm の高分子電解質 IV を得た。

【0047】

(実施例 5)

実施例 1 の重合性含ホウ素化合物 A を重合性含ホウ素化合物 C (化学構造を表 1 に示す) に、LiBETI 2.3 g をリチウムビスオキサートボレート (Chemetal 製、LiBOB と記載) 1.1 g に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作成し、膜厚 50 μm の電解質を作製し、高分子電解質 V を得た。

10

【0048】

(実施例 6)

実施例 1 のガラス繊維の最小繊維直径が 0.5 μm 、最大繊維直径が 7.5 μm であるガラス繊維不織布を最小繊維直径が 0.3 μm 、最大繊維直径が 18 μm であるガラス繊維不織布に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 50 μm の高分子電解質 VII を得た。

【0049】

(実施例 7)

実施例 1 のガラス繊維不織布の目付け量を 10 g/m^2 から 35 g/m^2 に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 50 μm の高分子電解質 VIII を得た。

20

【0050】

(実施例 8)

アルゴン置換したグローブボックス内で、表 1 に示した重合性含ホウ素化合物 A 2.0 g、表 2 に示した高分子化合物 a 8.0 g、ビニレンカーボネート (キシダ化学 (株)、VC と記載) 0.1 g を加え、均一になるまで攪拌した後、LiBETI 2.3 g を加え、溶解するまで攪拌した。次いで、重合開始剤としてアゾイソプロチロニトリル 0.05 g を加え、溶解するまで攪拌して高分子電解質前駆体を得た。また、ガラス繊維 80 質量% と、無機バインダーとしての鱗片状シリカ 20 質量% とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて 0.1 MPa の圧力をかけた後、150 にて乾燥してガラス繊維不織布 (目付け量: 10 g/m^2 、ガラス繊維の最小繊維直径: 0.5 μm 、ガラス繊維の最大繊維直径: 7.5 μm) を得た。上記ガラス繊維不織布に高分子前駆体を PET フィルム上で塗布し、80 で 2 時間重合反応して、膜厚 50 μm の高分子電解質 IX を得た。

30

【0051】

(実施例 9)

実施例 8 の VC 0.1 g を 1,3-プロパンスルトン (関東化学 (株)、PS と記載) 0.2 g に変更した以外は実施例 8 と同様に電解質を作製し、膜厚 50 μm の高分子電解質 X を得た。

40

【0052】

(実施例 10)

実施例 8 の VC 0.1 g をエチレンサルファイト (関東化学 (株)、ES と記載) 0.5 g に、ガラス繊維不織布の目付け量を 10 g/m^2 から 60 g/m^2 に変更した以外は実施例 8 と同様に電解質を作製し、膜厚 50 μm の高分子電解質 XI を得た。

【0053】

(比較例 1)

実施例 1 の重合性含ホウ素化合物 A をエトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート (新中村化学 (株) 製、商品名 TMPT-9EO、表 3 中 Et-TMPTM と記載) に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 50 μm の高分子電解質 XII

50

を得た。

【0054】

(比較例2)

アルゴン置換したグローブボックス内で、表1に示した重合性含ホウ素化合物A 2.0 gにエチレンオキシドの平均付加モル数23,000のポリエチレンオキシド(アルドリッチ社)の5質量%アセトニトリル溶液160.0 gを加え、均一になるまで攪拌した後、LiBETI 2.5 gを加え、さらに溶解するまで攪拌した。次いで、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル0.07 gを加え、溶解するまで攪拌して高分子電解質前駆体を得た。また、ガラス繊維80質量%と、無機バインダーとしての鱗片状シリカ20質量%とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて0.1 MPaの圧力を掛けた後、150にて乾燥して得られたガラス繊維不織布(目付け量: 10 g/m²、ガラス繊維の最小繊維直径: 0.5 μm、ガラス繊維の最大繊維直径: 7.5 μm)を得た。上記ガラス繊維不織布に高分子前駆体をPETフィルム上で塗布し、40で2時間乾燥してアセトニトリルを除いた後、80で2時間重合反応を行い、膜厚50 μmの高分子電解質XIIIを得た。

10

【0055】

(比較例3)

実施例1の重合性含ホウ素化合物Aの質量2.0 gを8.0 gに、高分子化合物aの質量8.0 gを2.0 gに変更した以外は実施例1と同様に電解質を作製し、膜厚50 μmの高分子電解質XIVを得た。

20

【0056】

(比較例4)

実施例1のガラス繊維の最小繊維直径が0.5 μm、最大繊維直径が7.5 μmであるガラス繊維不織布を、最小繊維直径が0.5 μm、最大繊維直径が1.0 μmであるガラス繊維不織布に変更した以外は実施例1と同様に電解質を作製し、膜厚50 μmの高分子電解質XVを得た。

【0057】

(比較例5)

実施例1のガラス繊維の最大繊維直径が0.5 μm、最大繊維直径が7.5 μmであるガラス繊維不織布を、最小繊維直径が15 μm、最大繊維直径が18 μmであるガラス繊維不織布意に変更した以外は実施例1と同様に電解質を作製したが、電解質の機械的強度が弱いため、膜厚100 μm以下の高分子電解質を作成できなかった。

30

【0058】

(比較例6)

実施例1のガラス繊維の最小繊維直径が0.5 μm、最大繊維直径が7.5 μmであるガラス繊維不織布を、最小繊維直径が1.0 μm、最大繊維直径が35 μmであるガラス繊維不織布に変更した以外は実施例1と同様に電解質を作製したが、電解質の機械的強度が弱いため、膜厚100 μm以下の高分子電解質を作成できなかった。

【0059】

(比較例7)

実施例1の鱗片状シリカをポリヒドロキシエチルアクリレート(表3中アクリル樹脂と記載)に変更した以外は実施例1と同様に電解質を作製し、膜厚50 μmの高分子電解質XVIを得た。

40

【0060】

(比較例8)

実施例1のガラス繊維不織布を、5.3 μmの繊維100本から構成されるストランドに捻りかけた単糸からなり、目付け量が10 g/m²のガラス繊維不織布に変更した以外は実施例1と同様に電解質を作製し、膜厚50 μmの高分子電解質XVIIを得た。

【0061】

(比較例9)

50

アルゴン置換したグローブボックス内で、表1に示した重合性含ホウ素化合物 A 2 . 0 g に表 2 に示した高分子化合物 a 8 . 0 g を加え、均一になるまで攪拌した後、L i B E T I 2 . 3 g を加え、溶解するまで攪拌した。次いで、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル 0 . 0 5 g を加え、溶解するまで攪拌して高分子電解質前駆体を得た。得られた高分子電解質前駆体を P E T フィルム上で塗布し、80 で 2 時間重合反応したが、機械的強度が弱いため膜厚 1 0 0 μ m 以下の高分子電解質を作成できなかった。

【 0 0 6 2 】

(比較例 1 0)

アルゴン置換したグローブボックス内で、エチレンオキシドの平均付加モル数 2 3 , 0 0 0 のポリエチレンオキシド (

アルドリッチ社) 0 . 9 g にアセトニトリル 2 . 5 g を加え、均一になるまで攪拌した。次いで、表1に示した重合性含ホウ素化合物 A 1 . 8 g と表 2 に示した高分子化合物 a 7 . 3 g を加え、均一になるまで攪拌した後、L i B E T I 2 . 5 g を加え、溶解するまで攪拌した。次いで、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル 0 . 0 5 g を加え、溶解するまで攪拌して高分子電解質前駆体を得た。得られた高分子電解質前駆体を P E T フィルム上に塗布し、40 で 1 . 5 時間加熱した後、100 で 2 時間重合反応を行ったが、機械的強度が弱いため、膜厚 1 0 0 μ m 以下の高分子電解質を作成できなかった。

【 0 0 6 3 】

評価方法

上記にて得られた実施例 1 ~ 1 0、比較例 1 ~ 4 及び 7 ~ 8 の各高分子電解質について、以下の方法により各種特性評価を行った。結果を表 3 に示す。

【 0 0 6 4 】

< 引張強度測定 > 各実施例及び比較例で作成した電解質を切断して、約 4 m m × 約 3 0 m m の試験片を作成した。この試験片を、チャック間隔 1 5 m m となるように 2 つのチャックでつかみ、1 m m / 分の速度で引っ張って、破断時の加重 (N) を測定した。これを、サンプル厚さ及び幅の実測値で除して、引張強度 (M P a) を算出した。

【 0 0 6 5 】

< 内部抵抗測定 > 各実施例及び比較例で作成した電解質を M n 系正極と L i 金属負極 (実施例 1 ~ 6、及び比較例 1 ~ 4、7 ~ 8) 及び天然黒鉛負極 (実施例 7 ~ 1 0) 間に挟み、アルゴン雰囲気下、アルミラミネートフィルムにより密閉することにより、電池素子を得た。25 において 1 0 m V の交流電圧を印加することで交流インピーダンス測定を行い、得られた複素平面状のプロット (C o l e - C o l e プロット) のバルク抵抗成分の半円の直径を内部抵抗として求めた。

【 0 0 6 6 】

< 充放電特性 > 各実施例で作成した電解質を、0 . 5 M P a の圧力で 5 分間厚さ方向に圧縮した。次いで、電解質を取り出し、M n 系正極と L i 金属負極 (実施例 1 ~ 6、及び比較例 1 ~ 4、7 ~ 8) 及び天然黒鉛負極 (実施例 7 ~ 1 0) 間に挟み、アルゴン雰囲気下、アルミラミネートフィルムにより密閉することにより、電池素子を得た。次いで、充放電試験器 (東洋システム株式会社製、商品名 T O S C A T 3 1 0 0) を用いて、25 の恒温槽内に設置した電池を 0 . 1 m A / c m ² の電流密度で充放電試験を行った。充放電条件を以下に記す。

4 . 3 V (実施例 1 ~ 6、及び比較例 1 ~ 4、7 ~ 8) 及び 4 . 2 V (実施例 7 ~ 1 0) まで定電流充電を行い、電圧が 4 . 3 V 及び 4 . 2 V に達してから、5 時間定電圧充電を行った。次いで、開回路状態で 3 0 分間保持した後、3 . 0 V になるまで定電流放電を行った。この際、最初の放電で得られた正極活物質 1 g 当りの放電容量を初回放電容量とした。また、上記条件での充電・放電を 1 サイクルとして、充放電を 1 0 サイクル繰り返し、1 0 サイクル目の放電で得られた正極活物質 1 g 当りの放電容量を最終放電容量として、数式 (2) より放電容量維持率を算出した。

(最終放電容量 / 初回放電容量) × 1 0 0 . . . 数式 (2)

10

20

30

40

50

【 0 0 6 7 】

表 1

明細中の名称	構造式
重合性含ホウ素化合物A	
重合性含ホウ素化合物B	
重合性含ホウ素化合物C	

10

【 0 0 6 8 】

表 2

明細中の名称	構造式	エーテル化率
高分子化合物a	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4.1}-\text{CH}_3$	99.2%
高分子化合物b	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6.5}-\text{CH}_3$	99.4%
高分子化合物c	$\text{CH}_3\text{O} \left[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}) (\text{CH}_2\text{CHO}) \right]_{19.5} \text{C}_2\text{H}_5$ エチレンオキシド/プロピレンオキシド =85/15 (モル比)	99.8%
高分子化合物d	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{6.5}-\text{CH}_2\text{CF}_3$	99.5%

20

30

【 0 0 6 9 】

表 3

実施例/ 比較例	電解質						支持体				負極		
	重合性化合物	高分子化合物	重合性化合物の エーテル 化率	重合性化合物 /高分子化合 物の質量比	添加 剤の 種類	添加剤の質量/(重 合性化合物の質量+ 高分子化合物の質 量)	支持体	最小繊維 直径(μm)	最大繊維 直径(μm)	最大繊維 直径/最 小繊維直 径		ハイ ン ダー	目付け量 (g/m ²)
実施例1	A	a	99.2	20/80	-	-	ガラス繊維不織布	0.5	7.5	15	銅片状 シリカ	10	Li金属
実施例2	↑	b	99.4	↑	-	-	↑	0.9	6.3	7	↑	↑	↑
実施例3	↑	c	99.8	40/60	-	-	↑	0.5	7.5	15	↑	↑	↑
実施例4	B	a	99.2	10/90	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
実施例5	C	↑	↑	20/80	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
実施例6	A	↑	↑	↑	-	-	↑	0.3	18	60	↑	↑	↑
実施例7	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	0.5	7.5	15	↑	35	天然黒鉛
実施例8	↑	↑	↑	↑	VC	1/100	↑	↑	↑	↑	↑	10	↑
実施例9	↑	↑	↑	↑	PS	2/100	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
実施例10	↑	↑	↑	↑	ES	5/100	↑	↑	↑	↑	↑	60	↑
比較例1	Et-TMPTM	↑	↑	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	10	Li金属
比較例2	A	PEO(n=23000)	-	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
比較例3	↑	a	99.2	80/20	-	-	↑	0.5	1.0	2.0	↑	↑	↑
比較例4	↑	↑	↑	20/80	-	-	↑	1.5	18	1.2	↑	↑	↑
比較例5	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	1.0	35	35	↑	↑	↑
比較例6	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	0.5	7.5	15	↑	↑	↑
比較例7	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
比較例8	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
比較例9	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
比較例10	↑	a/PEO(n=23000)=73/9(質量比)	-	18/82	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

10

20

30

40

【0070】

表 4

	引張強度(MPa)	内部抵抗(Ω)	圧縮後充放電試験
			放電容量維持率(%)
実施例1	9.1	0.85	98
実施例2	8.2	0.81	97
実施例3	12	7.7	90
実施例4	7.1	0.83	95
実施例5	9.0	0.82	99
実施例6	8.4	0.84	97
実施例7	13	0.99	95
実施例8	9.0	0.84	92
実施例9	8.9	0.83	94
実施例10	18	91	87
比較例1	9.8	2.4	51
比較例2	18	51000	0
比較例3	15	2300	0
比較例4	6.1	15	76
比較例5	100 μ m以下の電解質膜の作成不可能		
比較例6	100 μ m以下の電解質膜の作成不可能		
比較例7	12	2.9	75
比較例8	- (強度が強すぎるため、測定限界突破)	0.82	0(短絡)
比較例9	100 μ m以下の電解質膜の作成不可能		
比較例10	100 μ m以下の電解質膜の作成不可能		

10

20

【0071】

表4の結果から以下のことが分かった。

30

(1)

実施例1～10の高分子電解質は、本発明の範囲を満たすため、引張強度の強い高分子電解質となり、また、これらの高分子電解質を用いた電池は、内部抵抗が小さく、圧縮後にも良好な放電容量維持率を示した。

(2) 比較例1の高分子電解質は、ポリマーマトリックス中にホウ素原子が存在しないため、充放電サイクルの増加に伴って分極による内部抵抗の増加が生じ、放電容量維持率が悪化した。

(3) 比較例2の高分子電解質は、式(2)の高分子化合物の代わりに、イオン伝導性の低い高付加モル数のPEOを使用したため、内部抵抗が増加し、放電容量維持率が悪化した。

40

(4) 比較例3では、重合性化合物/高分子化合物の質量比が本発明の規定範囲を超えるため、内部抵抗が増加し、放電容量維持率が悪化した。

(5) 比較例4では、電解質の強度が低下し、内部抵抗の増加が生じた。これは、ガラス繊維不織布を構成するガラス繊維が、直径の小さいものに偏り、かつ、最大繊維直径/最小繊維直径が小さいために、高分子前駆体溶液の含浸性が悪くなり、均一な電解質を作成できなかったためであると考えられる。

(6) 比較例5では、100 μ m以下の厚さの電解質を作成できなかった。これは、ガラス繊維不織布を構成するガラス繊維が、直径の大きいものに偏り、かつ、最大繊維直径/最小繊維直径が小さいためにガラス繊維の拘束力が弱くなった結果、電解質の機械的強度が低下したためであると考えられる。

50

(7) 比較例6では、 $100\mu\text{m}$ 以下の厚さの電解質を作成できなかった。これは、繊維直径の大きなガラス繊維がガラス繊維不織布に含まれているため、ガラス繊維の拘束力が弱くなったことにより、電解質の機械的強度が低下したためであると考えられる。

(8) 比較例7は、ガラス繊維不織布のバインダーが無機バインダーではなく、アクリル樹脂であるため、内部抵抗と放電容量維持率が悪化した。

(9) 比較例8は、支持体がガラス織布であるため、充放電時に短絡が生じ、放電容量維持率が悪化した。

(10) 比較例9、及び10では、支持体を用いていないため、 $100\mu\text{m}$ 以下の電解質を作成できなかった。支持体を用いていないため、電解質の機械的強度が不十分であったためであると考えられる。

10

【0072】

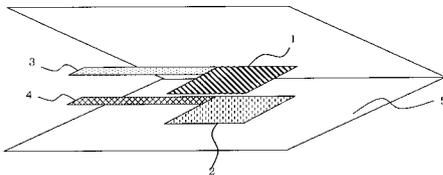
表3より明らかなように、本発明によれば、揮発性と引火性が低く、薄く、十分な機械的強度を有する電解質となる。また、それを用いた二次電池は、実用上十分に薄く、内部抵抗が小さい二次電池を提供することができる。

【符号の説明】

【0073】

1・・・正極、2・・・負極、3・・・正極アルミ端子、4・・・負極ニッケル端子、5
 ・・・・アルミラミネートフィルム

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成22年5月26日(2010.5.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、イオン伝導性高分子電解質及びそれを用いた二次電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、各種電子・電気機器の高性能・高機能化あるいは小型・軽量・薄型化に対する市場の要求が非常に大きくなっている。これらの要求を実現するため、エネルギー供給デバイスである電池に対しては、従来の鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム電池、ニッケル-水素電池から、より高いエネルギー密度や出力密度を有するリチウムイオン二次電池への置き換えが急速に進んでいる。

また、小型・軽量・薄型化に対し、アルミニウムフィルムを芯材にしたラミネートフィルムを外装体に用いた超薄型、超軽量な電池が望まれている。しかしながら、ラミネートフィルムは、変形又は傷つきやすいため、一般的なリチウムイオン二次電池に用いられているカーボネート等の高引火性、高揮発性非水溶媒液が外部に漏れ出すと、最悪の場合は発火に至る危険性がある。

これに対して、カーボネート等の非水溶媒を高分子でゲル化したゲル状電解質の開発が行われている。このような試みとしては、例えば、カーボネート系溶媒とポリエチレングリコールジアクリレートからなるゲル状電解質が提案されている（例えば特許文献1）。また、薄く、機械的強度が高い電解質を得るために、ガラス繊維不織布を支持体としたカーボネート系ゲル状電解質が提案されている（例えば特許文献2）。

ゲル状電解質は、カーボネート系溶媒の揮発性や引火性を抑制する効果があるので、上記の問題に対するリスクを多少低減する効果が期待できるが、実用上、十分なイオン伝導度を得るためには、大量の非水溶媒を用いる必要があるために、本質的な問題の解決には至っていない。

これに対して、高分子電解質を用いたリチウムイオン二次電池が提案されている。化学的に安定な高分子電解質を用いることで、従来の液状電解質やゲル状電解質を用いた場合と比較して、電解質の揮発性や引火性を大幅に抑制することが可能になることから、電池の安全性や信頼性が飛躍的に向上すると考えられている。

このような試みとしては、例えば、ポリエチレンオキシド系高分子に特定のアルカリ金属塩を含有させた高分子電解質が広く知られている（例えば特許文献3）が、イオン伝導性が低いため、常温付近で実用上十分な出力が得られないという問題があった。

また、含ホウ素重合性モノマーとポリアルキレンオキシドからなる二次電池用高分子電解質とこれを用いた電池が報告されている（例えば特許文献4）。上記高分子電解質は、高温環境下での安定性に優れ、高いイオン伝導度を有するが、機械的強度が低いため、100 μm 以下の薄く均一な電解質を得ることが困難であった。そのため、電池が厚くなることによって内部抵抗が大きくなり、容量エネルギー密度が小さくなるという問題があった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開平11-214038号公報

【特許文献2】特開平11-260336号公報

【特許文献3】特開2006-134817号公報

【特許文献4】特開2008-277276号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、その解決しようとする課題は、揮発性、引火性が低く、薄膜状に成形可能であり、かつ薄膜状に成形しても実用上十分な機械的強度を有する、電気デバイス用イオン伝導性高分子電解質と、それを用いた実用上十分に薄く、内部抵抗が小さい二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

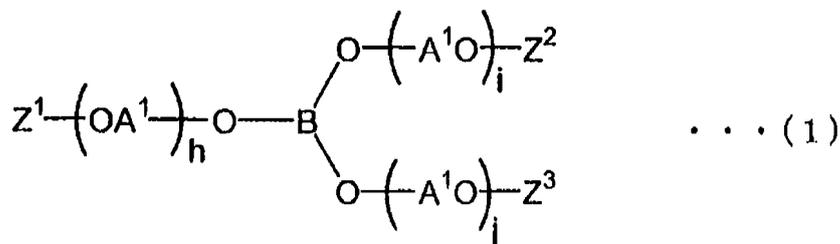
【0005】

すなわち本発明は、以下に示されるものである。

(A) 式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体、式(2)で示される高分子化合物、及びガラス繊維不織布を含み、該式(1)で示される化合物の重合体と該式(2)で示される高分子化合物の質量比(式(1)で示される化合物の重合体の質量/式(2)で示される高分子化合物の質量)が5/95~60/40の範囲であり、前記ガラス繊維不織布が、無機バインダーを含み、ガラス繊維の各々が0.1~30μmの繊維直径を有し、最大繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径は最小繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径の3~100倍であることを特徴とする、電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

【0006】

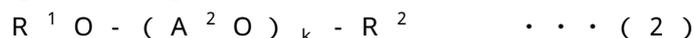
【化1】



【0007】

(Bはホウ素原子、 Z^1 , Z^2 , Z^3 は不飽和二重結合を有する重合性官能基、 A^1O は炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上であり、 h , i , j はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって、1~10を示す。)

【0008】



(R^1 , R^2 は炭素数1~10の炭化水素基、又は含フッ素炭化水素基、 A^2O は炭素数2~4のオキシアルキレン基の1種又は2種以上であり、 k はオキシアルキレン基の平均付加モル数であって4~20を示す。)

【0009】

(B) ガラス繊維不織布が、2~65g/m²の目付け量である前記の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

(C) 式(2)で示される高分子化合物の k が4~12である前記の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

(D) 式(2)で示される高分子化合物のエーテル化率が95%以上である前記の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質。

【0010】

(F) 前記の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質が、ビニレンカーボネート、環状スルホン酸、環状亜硫酸エステルを、(ビニレンカーボネート、環状スルホン酸、

環状亜硫酸エステル¹の質量) / (式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の質量 + 式(2)で示される高分子化合物の質量) = 0.1 / 100 ~ 10 / 100 の範囲で含む電気化学デバイス用高分子電解質

【0011】

(G) カチオンを放出及び吸蔵する正極活物質を含む正極と、該正極から放出されたカチオンを吸蔵及び放出する負極活物質を含む負極、又はリチウム金属若しくはリチウム合金からなる負極と、該正極及び該負極の間に介在して該カチオンを移動させる電解質層とを有し、この電解質層が前記の電気化学デバイス用イオン伝導性高分子電解質であることを特徴とする二次電池。

【発明の効果】

【0012】

本発明のイオン伝導性高分子電解質は、イオン伝導性に優れ、非水溶媒が不要ないし低減できるので、揮発性、引火性が極めて低く、100 μm以下に薄く加工しても、実用上十分な機械的強度を有する。そのため、この電解質を正極と負極の間に介在した二次電池は、内部抵抗が小さくイオン伝導性に優れ、しかも薄く加工しても機械的強度に優れるため、超軽量・超薄型化が可能であり、例えば、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ポータブルオーディオプレイヤー、携帯液晶テレビ等の携帯AV機器、ノート型パソコン、携帯電話、通信機能付き電子手帳等の携帯情報端末など、軽量、小型が求められる電気化学デバイス用の電池として、特に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】実施例及び比較例で用いた試験用電池の構造を示す模式斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明について詳細に説明する。

式(1)中の Z^1 、 Z^2 、 Z^3 は、それぞれ独立に不飽和二重結合を有する重合性官能基であり、例えば、アクリル基、メタクリル基、ビニル基及びアリル基等が挙げられ、なかでも、反応性が高いことからアクリル基又はメタクリル基が好ましい。 Z^1 、 Z^2 、 Z^3 はそれぞれ異なっても良い。

【0015】

式(2)中の R^1 及び R^2 は、それぞれ独立に炭素数1~10の炭化水素基、あるいは含フッ素炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等の脂肪族炭化水素基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基等の芳香族炭化水素基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基等の脂環式炭化水素基、2,2,2-トリフルオロエチル基、4,4,4-トリフルオロブチル基、2-(パーフルオロオクチル)エチル基、2,2,3,3,4,4,5,5-オクタフルオロペンチル基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピル基、2,3-ジフルオロフェニル基、2,5-ジフルオロベンジル基、2,3,5,6-テトラフルオロフェニル基、2,3,6-トリフルオロフェニル基、2-(トリフルオロメチル)ベンジル基、2-(パーフルオロヘキシル)エチル基等の含フッ素炭化水素基などが挙げられる。得られるイオン伝導性高分子電解質のイオン伝導度の点から、炭素数4以下の炭化水素基、あるいは炭素数4以下の含フッ素炭化水素基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0016】

式(1)中の A^1O 、及び式(2)中の A^2O は、それぞれ独立に炭素数2~4のオキシアルキレン基であり、例えば、オキシエチレン基、オキシプロピレン基、オキシブチレン基、オキシテトラメチレン基等が挙げられる。得られるイオン伝導性高分子電解質のイオン伝導度の点から、炭素数2~3のオキシアルキレン基が好ましく、オキシエチレン基及びオキシプロピレン基が特に好ましい。オキシアルキレン基は1種単独でも、2種以上であっても良く、1分子中の種類が異なっても良い。また、式(1)中のh、i、j

はオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、各々独立に1～10であり、好ましくは1～3である。

【0017】

式(2)中のkはオキシアルキレン基の平均付加モル数であり、4～20であり、好ましくは4～12である。

式(2)中のkが4未満だと得られる高分子電解質の高温環境下での化学的安定性が低下する。一方、kが20より大きくなると高分子電解質のイオン伝導性が低下し、また柔軟性が低下し電極界面との接触性が悪化するため、電池に用いたときに実用上十分な出力が得られない。

式(1)中のh、i、jと式(2)中のkが上記範囲内にあると、高い化学的安定性を有し、電池に用いたときに実用上十分な出力を有するイオン伝導性高分子電解質が得られる。

式(1)の重合性含ホウ素化合物及び式(2)の高分子化合物としては、例えば、表1及び2に示す化合物が例示される。

【0018】

式(1)で示される末端に重合性官能基を有する重合性含ホウ素化合物は、公知の方法によって製造できる。特に製造方法は制限されないが、得られる化合物の純度と水分含有量の観点から、特開2008-117762号公報に開示された方法で製造することが好ましい。

【0019】

式(2)で示される両末端に炭化水素基又は含フッ素炭化水素基を有する高分子化合物は、公知の方法によって製造することができる。製造方法は特に限定されないが、得られる化合物の純度と水分含有量の観点から、特開2008-117762号公報に開示された方法で製造することが好ましい。

この際、電解質の安定性と電解質を用いた電池の信頼性の観点から、下記の数式(1)で示されるエーテル化率が、95%以上であることが好ましく、さらに好ましくは97%以上であり、98%以上であることが最も好ましい。

(1-式(2)で示される高分子化合物の水酸基価/対応するポリアルキレンオキシドモノエーテルの水酸基価)×100・・・数式(1)

なお、数式(1)の計算に使用する水酸基価とは、JIS-K-0070に準拠して測定した値である。

【0020】

式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体と式(2)で示される高分子化合物の比率は、質量比で(式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体の質量)/(式(2)で示される高分子化合物の質量)=5/95～60/40の範囲であることが好ましい。さらに好ましくは、10/90～45/55の範囲であり、特に好ましくは、13/87～35/65の範囲である。この質量比が5/95より小さくなると、得られるイオン伝導性高分子電解質膜の機械的強度が低下し、取り扱いが難しくなる傾向がある。また、この質量比が60/40より大きくなると、電解質膜の柔軟性が乏しくなり、イオン伝導度が低下する傾向がある。

【0021】

本発明のイオン伝導性高分子電解質には、電解質の強度や可とう性を向上させる目的で、本発明の目的と作用効果を損なわない範囲で、式(1)で示される化合物の重合体として、共重合可能な重合性化合物()を含む共重合体を用いても良い。重合性化合物()としては、例えば、スチレン、(メタ)アクリロニトリル、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート等の一価のアルコールの(メタ)アクリル酸エステル、グリセロール1、3ジアクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)

アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等の多価アルコールの

(メタ)アクリル酸エステル、アルキロキシポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールトリス(ポリアルキレングリコール)エーテルトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリス(ポリアルキレングリコール)エーテルトリ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリアルキレンオキシド付加物グリシジルエーテル類等のポリアルキレングリコール誘導体が挙げられる。なかでも得られるイオン伝導性高分子電解質のイオン伝導度の観点から、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、メタクリロニトリルが好ましい。また、上記の重合性化合物()は、1種又は2種以上を併用しても良い。重合体として、式(1)で示される化合物と重合性化合物()の共重合体を用いる場合、重合性化合物()は式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体の質量に含まれるものとする。該共重合体中に占める重合性化合物()の割合は、80質量%以下であることが好ましく、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましい。

【0022】

また、本発明のイオン伝導性高分子電解質には、本発明の目的と作用効果を損なわない範囲で、高分子化合物()や非水溶媒を加えても良い。

高分子化合物()としては、本発明のイオン伝導性高分子電解質に対して相容性を有するものであれば特に制限はなく、例えば、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリ(エチレンオキシド-プロピレンオキシド)共重合体(PEO-PPO)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ヘキサフルオロプロピレン-アクリロニトリル共重合体(PHFPA-N)、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ポリビニルアルコール(PVA)等が挙げられる。また、既述の重合性化合物()の1種又は2種以上を、予めバルク重合、溶液重合、乳化重合等により重合し、得られた重合性化合物()の重合体を高分子化合物()として用いても良い。

【0023】

前記の非水溶媒としても、本発明のイオン伝導性高分子電解質に対して相容性を有するものであれば特に制限はなく、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、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等の炭酸エステル化合物、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル化合物が挙げられる。これらの非水溶媒は、1種又は2種以上を混合して用いても良い。

【0024】

本発明のガラス繊維不織布に含まれるガラス繊維は、各々が0.1~30 μ mの繊維直径をそれぞれ有する。繊維直径が0.1 μ m未満であると、モノマー溶液の含浸性が低下することによって、均一なイオン伝導性高分子電解質の作製が困難になり、30 μ mを超えると、ガラス繊維の拘束力が低下することによって、イオン伝導性高分子電解質の機械的強度が弱くなる傾向にある。

【0025】

ガラス繊維不織布を構成するガラス繊維のうち、最大繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径は、最小繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径の3~100倍であり、5~40倍であることが好ましい。繊維直径の小さいガラス繊維は、イオン伝導性高分子電解質の引張強度を向上させる目的で用いられ、繊維直径の大きいガラス繊維は、剛性を向上させることに加え、モノマー溶液の含浸性を向上させることにより、均一な電解質膜の作製を目的として用いられる。最大繊維直径に対する最小繊維直径の比が3倍未満であると、それぞれのガラス繊維の持つ特性が似たものになり、電解質膜の機械的性質に対する相補的効果が低くなり、100倍を超えるとガラス繊維の拘束力が弱くなることにより、電解質膜の機械的強度が低下する傾向にある。

【0026】

本発明のガラス繊維不織布に使用されるガラス繊維は、熔融ガラスを遠心力等によって吹

き飛ばすことによって得る方法、溶融ガラスを延伸することによって得る方法、あるいは、解繊によって得る方法等の、公知のいずれの方法によって得られるものであってもよい。

ガラス繊維不織布は、繊維直径の異なる2種又は3種以上のガラス繊維を水中で混合して掬い取る等の通常の湿式抄造法によって製造することができる。

【0027】

湿式抄造時に、無機バインダーを添加し、ガラス繊維と均一に混合することによって、ガラス繊維同士の交点が無機バインダーによって固定されたガラス繊維不織布が得られる。無機バインダーを含むガラス繊維不織布は、寸法安定性の高い3次元構造体を形成し、また、樹脂系のバインダーに比較して耐熱性に優れる。無機バインダーの添加量は、ガラス繊維不織布100質量%に対し3～40質量%程度とする。

無機バインダーとしては、例えば、鱗片状シリカ(二酸化ケイ素)やシリカ-チタニア、ガラスフレーク、コロイダルシリカ等を用いることができるが、鱗片状シリカが好ましく、平均粒径2 μ m以下(レーザー散乱法)、アスペクト比10以上の鱗片状シリカを含むものがより好ましい。また、他の無機材料を用いてもよく、凝集剤としての有機バインダーを含んでもよい。尚、鱗片状シリカとは、二酸化ケイ素で形成される厚みがナノサイズの極めて薄い鱗状の粒子のことであり、アスペクト比とは、厚みに対する鱗片板の最大長さの比率である。

【0028】

前記ガラス繊維不織布の目付け量は2～65g/m²の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは、3～35g/m²である。2g/m²未満になるとイオン伝導性高分子電解質の機械的強度が低下する傾向にあり、65g/m²を超えるとイオン伝導度が低下する傾向にある。

【0029】

市販の製品を使用する場合には、次の方法によって不織布を構成するガラス繊維の直径を求め、本発明の規定を満たすものを選択する。

即ち、イオン伝導性高分子電解質を500で加熱することで高分子成分を除去し、ガラス繊維不織布を得る。次いで、ガラス繊維不織布の平面を観察面として、走査電子顕微鏡などを用いて、3,000倍の倍率で写真に撮り、各々の繊維の繊維直径を測定する。この中で、最も大きな繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径を最大繊維直径、最も小さな繊維直径を有するガラス繊維の繊維直径を最小繊維直径とする。ここで繊維直径とは、繊維軸に対して直角方向の繊維の幅をいう。但し、複数の繊維が重なり合っており、他の繊維の陰になってその幅が測定できない場合、また複数の繊維が溶融するなどして、太い繊維になっている場合には、これらのデータは削除する。

【0030】

イオン伝導性高分子電解質に占めるガラス繊維不織布の割合は、イオン伝導性高分子電解質100質量%に対して2～50質量%であることが好ましい。より好ましくは、5～30質量%である。2質量%未満であると、電解質の機械的強度が低下し、50質量%を超えると、電解質の膜圧が厚くなり、電池のエネルギー容量密度が低下する傾向にある。

【0031】

本発明のイオン伝導性高分子電解質は、ビニレンカーボネート、環状スルホン酸、又は環状亜硫酸エステルを含んでも良く、環状スルホン酸としては、例えば、1,3-プロパンスルトン、1,2-プロパンスルトン、1,3-ブタンスルトン、1,4-ブタンスルトン、1,3-ペンタンスルトン等が、環状亜硫酸エステルとしては、例えば、エチレンサルファイト、ビニルエチレンサルファイト、ジビニルエチレンサルファイト、プロピレンサルファイト等が挙げられる。このうち、ビニレンカーボネート、1,3-プロパンスルトン、エチレンサルファイトが好ましい。その含有量は、(ビニレンカーボネート、環状スルホン酸、環状亜硫酸エステルの質量)/(式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の質量+式(2)で示される高分子化合物の質量)=0.1/100～10/100の範囲内であることが好ましい。さらに好ましくは0.5/100～3/100である。これ

らのビニレンカーボネート、環状スルホン酸、環状亜硫酸エステルは、1種又は2種以上を混合して用いても良い。

【0032】

式(1)で示される重合性含ホウ素化合物の重合体、式(2)で示される高分子化合物、及び所望により電解質塩を含む本発明のイオン伝導性高分子電解質は、公知の方法を用いて得ることができる。

例えば、式(1)で示される重合性含ホウ素化合物と式(2)で示される高分子化合物と電解質塩を各種の混練機や攪拌機を用いて均一に混合・分散した後、得られたモノマー溶液をガラス繊維不織布に含浸させ、可視光、紫外線、電子線、熱等のエネルギーを使用し、適宜、重合開始剤などを用いて重合することにより、目的とするイオン伝導性高分子電解質を得ることができる。

その際の重合形式はイオン重合、ラジカル重合のいずれによってもイオン伝導性高分子電解質を得ることができる。

本発明において、式(1)で示される含ホウ素化合物の重合体と式(2)で示される高分子化合物を含むイオン伝導性高分子電解質の作製に際して、重合開始剤は使用しても、使用しなくても良いが、作業性や重合速度の観点から、熱ラジカル重合開始剤を使用した熱重合が好ましい。

【0033】

熱ラジカル重合開始剤としては、通常用いられる有機過酸化物やアゾ化合物から選択すれば良く特に制限はないが、熱ラジカル重合開始剤の具体例としては、3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド類、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート類、クミルパーオキシネオデカネート、t-ヘキシルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート、t-ヘキシルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ3,5,5-トリメチルヘキサノエート、2,5-ジメチル-2,5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサンのパーオキシエステル類、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシ-2-メチルシクロヘキサン等のパーオキシケタール類、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル、1,1'-アゾビス-1-シクロヘキサンカルボニトリル、ジメチル-2,2'-アゾビスイソブチレート、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物等が挙げられる。

上記の熱ラジカル重合開始剤は、所望の重合温度と重合体の組成により適宜選択して用いれば良いが、電気化学デバイスに用いられる部材を損なわない目的から、分解温度及び分解速度の指標である10時間半減期温度の範囲として30~90のもの好ましい。

熱ラジカル重合開始剤を用いた重合体の作製は、用いた熱ラジカル重合開始剤の10時間半減期温度に対して±10程度の温度範囲で、重合体中の重合性不飽和二重結合が実質的に無くなるまで適宜重合時間を調整して行えば良い。

【0034】

本発明の電解質塩は、イオン伝導性高分子電解質に可溶のものならば、特に制限はないが、以下に挙げるものが好ましい。すなわち、金属陽イオンと、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、過塩素酸イオン、チオシアン酸イオン、テトラフルオロホウ素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、トリフルオロメタンスルフォニドイミド酸イオン、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド酸イオン、ステアリルスルホン酸イオン、オクチルスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、ドデシルナフタレンスルホン酸イオン、7,7,8,8-テトラシアノ-p-キノジメタンイオン、ビスオキサラトホウ酸イオン、低級脂肪族カルボン酸イオンから選ばれた陰イオンとからなる化合物が挙げられる。金属陽イオンとしてはLi、Na、K、Rb

、C s、M g、C a及びB a金属イオンが挙げられる。電解質塩濃度は、イオン伝導性高分子電解質1 k gに対して、0 . 0 0 1 ~ 5モルの範囲であることが好ましく、0 . 0 1 ~ 3モルの範囲であることがより好ましい。この値が5モルを超えるとイオン伝導性高分子電解質前駆体の加工性や成形性が低下し、さらに得られたイオン伝導性高分子電解質の圧縮強さや曲げ強さが低下する傾向がある。

【0035】

本発明におけるリチウムを可逆的に吸蔵放出する正極は、正極活物質、導電助材、結着剤を含む正極合材を集電体に上に製膜してなるリチウム二次電池用の正極として従来公知のものを用いれば良く、特に制限はない。前記の正極活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム(L i C o O₂)、マンガン酸リチウム(L i M n₂O₄)、ニッケル酸リチウム(L i N i O₂)、リン酸鉄リチウム(L i F e P O₄)等が利用できる。前記の導電助材としては、例えば、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、黒鉛、カーボンナノファイバー等の導電性炭素材料を挙げることができる。前記の結着剤としては、例えば、本発明のイオン伝導性高分子電解質や前記高分子化合物()等が挙げられる。

【0036】

本発明におけるリチウムを可逆的に吸蔵放出する負極としては、負極活物質と結着剤を含む負極合材を銅箔等の集電体に上に製膜してなる負極や金属箔等、リチウム二次電池用の負極として従来公知のものを用いれば良く、特に制限はない。

負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛等の一般的な炭素材料、炭素繊維、リチウムと合金化する金属、あるいは炭素粒子表面に金属を担持させた材料等が用いられる。このような金属としては、例えば、リチウム、アルミニウム、スズ、ケイ素、インジウム、ガリウム、マグネシウムとそれらの合金が挙げられる。また、該金属又は金属の酸化物も負極活物質として利用できる。

前記の結着剤としては、例えば、本発明のイオン伝導性高分子電解質や前記高分子化合物()等が挙げられる。

【0037】

本発明における正極と負極の作製方法には、特に制限は無く、従来公知のリチウム二次電池用電極の作製方法を用いて行えば良いが、例えば、以下の方法で作製することもできる。活物質と導電助材を含む混合物を、前記イオン伝導性高分子電解質の前駆体、あるいは高分子化合物()の低沸点溶剤溶液等と混合することでスラリーを得る。次いで、このスラリーを金属箔等の集電体上に塗布した後、加熱によりスラリーに含まれる溶剤を除去し、ロールプレス等により加圧することで目的とする電極を得ることができる。スラリーが重合性官能基を有する化合物を含む場合には、前記の加圧の際にも加熱することで、重合性官能基を完全に重合することが、カチオンの移動を円滑にする目的から好ましい。

【0038】

本発明の二次電池の作製方法には、特に制限は無く、従来公知の二次電池の作製方法を用いて行えば良いが、例えば、以下の方法で作製することもできる。

前記の金属箔上に塗布して得られた正極と負極との間にイオン伝導性高分子電解質を挟み込むことで作製することができる。あるいは、正極又は負極の上に該高分子電解質の前駆体や極性溶剤の溶液を塗布した後、重合又は溶剤除去することで正極又は負極の上に高分子電解質膜を形成し、これらを貼り合わせることで作製することもできる。正極と負極との間にイオン伝導性高分子電解質を挟着した電池ユニットは、通常のアムラミネートフィルムで真空パックすることによって薄型電池とすることができる。

【0039】

本発明の二次電池の用途は、特に限定されないが、例えば、デジタルカメラ、ビデオカメラ、ポータブルオーディオプレイヤー、携帯液晶テレビ等の携帯A V機器、ノート型パソコン、携帯電話、通信機能付き電子手帳等の携帯情報端末、その他、携帯ゲーム機器、電動工具、電動式自転車、ハイブリット自動車、電気自動車、電力貯蔵システム等の幅広い分野において使用することができる。

【実施例】

【0040】

以下、実施例を示して本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。なお、本実施例では、特にことわりのない限り、アルゴン雰囲気下で試料調製及び充放電試験を行った。

【0041】

電極の作製例

< Mn系正極 > : マンガン酸リチウム粉末 (日揮化学株式会社製、商品名 E06Z)、非晶性カーボン (呉羽化学工業株式会社製、商品名カーボトロンPE) 及びポリフッ化ビニリデン N-メチルピロリドン 10質量%溶液 (呉羽化学工業株式会社製、商品名 KF1120) を N-メチルピロリドンを除いた固形成分の質量比で 80/10/10 になるよう配合し、適宜、N-メチルピロリドンを追加して粘度調整をしながら、プラネタリーミキサーで混練し、スラリー状の分散溶液を得た。得られた分散溶液をドクターブレードにより厚さ 200 μm でアルミニウム箔 (厚さ 20 μm) 上に塗布した後、真空下 100 で 5 時間乾燥した。乾燥終了後、卓上プレス機を用いてアルミ箔を除いた正極の密度が 1.0 g/cm^3 になるように室温で圧縮してから、40 x 60 mm の大きさに切り出し、集電用タブとして 4 x 40 x 0.1 mm のアルミタブを超音波溶接により接合し Mn 系正極を得た。

【0042】

< Li 負極 > : 厚さ 0.5 mm のリチウム金属フォイル (本城金属株式会社製) から 40 x 60 mm の小片を切り出し、集電用タブとして、4 x 40 x 0.1 mm のニッケルタブを接合し、Li 負極を得た。

< 天然黒鉛負極 > : 負極活物質である天然黒鉛粉末 88 質量%、導電助剤となるアセチレンブラック 2 質量%、結着剤となるポリフッ化ビニリデン 10 質量% の割合で配合し、N-メチルピロリドン (呉羽工業 (株) 製、商品名 KF1120) に分散した後にプラネタリーミキサーで混練し、スラリー状の分散溶液を得た。得られた分散溶液をドクターブレードにより厚さ 60 μm で銅箔上に塗布した後、真空下 100 で 5 時間乾燥した。乾燥終了後、卓上プレス機を用いて室温で圧縮してから、40 x 60 mm の大きさに切り出し、集電用タブとして 4 x 40 x 0.1 mm の銅タブを超音波溶接により接合し天然黒鉛負極を得た。

【0043】

(実施例 1)

アルゴン置換したグローブボックス内で、重合性含ホウ素化合物 A (化学構造を表 1 に示す) 2.0 g に高分子化合物 a (化学構造を表 2 に示す) 8.0 g を加え、均一になるまで攪拌した後、リチウムビス (ペンタフルオロエタンスルホニル) イミド (3M 社製、商品名 フロラード L-13858、LiBETI と記載) 2.3 g を加え、溶解するまで攪拌した。次いで、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル 0.05 g を加え、溶解するまで攪拌して高分子電解質前駆体を得た。また、ガラス繊維 80 質量% と、無機バインダーとしての鱗片状シリカ 20 質量% とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて 0.1 MPa の圧力を掛けた後、150 にて乾燥してガラス繊維不織布 (目付け量: 10 g/m^2 、ガラス繊維の最小繊維直径: 0.5 μm 、ガラス繊維の最大繊維直径: 7.5 μm) を得た。上記ガラス繊維不織布に高分子前駆体を PET フィルム上で塗布し、80 で 2 時間重合反応して、膜厚 50 μm の高分子電解質 I を得た。尚、膜厚は 25 環境下で電解質を 1 N の圧力で加圧したときの電解質膜の厚さをマイクロメーターで測定したものである。

【0044】

(実施例 2)

実施例 1 の高分子化合物 a を高分子化合物 b (化学構造を表 2 に示す) に、ガラス繊維の最小繊維直径が 0.5 μm 、最大繊維直径が 7.5 μm であるガラス繊維不織布を最小繊維直径が 0.9 μm 、最大繊維直径が 6.3 μm であるガラス繊維不織布に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 50 μm の高分子電解質 II を得た。

【 0 0 4 5 】

(実施例 3)

実施例 1 の重合性含ホウ素化合物 A の質量を 4 . 0 g に、高分子化合物 a 8 . 0 g を高分子化合物 c (化学構造を表 2 に示す) 6 . 0 g に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 5 0 μ m の高分子電解質 III を得た。

【 0 0 4 6 】

(実施例 4)

実施例 1 の重合性含ホウ素化合物 A 2 . 0 g を重合性含ホウ素化合物 B (化学構造を表 1 に示す) 1 . 0 g に、高分子化合物 a 8 . 0 g を 9 . 0 g に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 5 0 μ m の高分子電解質 IV を得た。

【 0 0 4 7 】

(実施例 5)

実施例 1 の重合性含ホウ素化合物 A を重合性含ホウ素化合物 C (化学構造を表 1 に示す) に、L i B E T I 2 . 3 g をリチウムビスオキサレート (C h e m e t a l l 製、L i B O B と記載) 1 . 1 g に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作成し、膜厚 5 0 μ m の電解質を作製し、高分子電解質 V を得た。

【 0 0 4 8 】

(実施例 6)

実施例 1 のガラス繊維の最小繊維直径が 0 . 5 μ m、最大繊維直径が 7 . 5 μ m であるガラス繊維不織布を最小繊維直径が 0 . 3 μ m、最大繊維直径が 1 8 μ m であるガラス繊維不織布に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 5 0 μ m の高分子電解質 VII を得た。

【 0 0 4 9 】

(実施例 7)

実施例 1 のガラス繊維不織布の目付け量を 1 0 g / m ² から 3 5 g / m ² に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 5 0 μ m の高分子電解質 VIII を得た。

【 0 0 5 0 】

(実施例 8)

アルゴン置換したグローブボックス内で、表 1 に示した重合性含ホウ素化合物 A 2 . 0 g、表 2 に示した高分子化合物 a 8 . 0 g、ピニレンカーボネート (キシダ化学 (株)、V C と記載) 0 . 1 g を加え、均一になるまで攪拌した後、L i B E T I 2 . 3 g を加え、溶解するまで攪拌した。次いで、重合開始剤としてアゾイソプロチロニトリル 0 . 0 5 g を加え、溶解するまで攪拌して高分子電解質前駆体を得た。また、ガラス繊維 8 0 質量 % と、無機バインダーとしての鱗片状シリカ 2 0 質量 % とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて 0 . 1 M P a の圧力を掛けた後、1 5 0 にて乾燥してガラス繊維不織布 (目付け量 : 1 0 g / m ²、ガラス繊維の最小繊維直径 : 0 . 5 μ m、ガラス繊維の最大繊維直径 : 7 . 5 μ m) を得た。上記ガラス繊維不織布に高分子前駆体を P E T フィルム上で塗布し、8 0 2 で 2 時間重合反応して、膜厚 5 0 μ m の高分子電解質 IX を得た。

【 0 0 5 1 】

(実施例 9)

実施例 8 の V C 0 . 1 g を 1 , 3 - プロパンスルトン (関東化学 (株)、P S と記載) 0 . 2 g に変更した以外は実施例 8 と同様に電解質を作製し、膜厚 5 0 μ m の高分子電解質 X を得た。

【 0 0 5 2 】

(実施例 1 0)

実施例 8 の V C 0 . 1 g をエチレンサルファイト (関東化学 (株)、E S と記載) 0 . 5 g に、ガラス繊維不織布の目付け量を 1 0 g / m ² から 6 0 g / m ² に変更した以外は実施例 8 と同様に電解質を作製し、膜厚 5 0 μ m の高分子電解質 XI を得た。

【 0 0 5 3 】

(比較例 1)

実施例 1 の重合性含ホウ素化合物 A をエトキシ化トリメチロールプロパントリメタクリレート (新中村化学 (株) 製、商品名 T M P T - 9 E O、表 3 中 E t - T M P T M と記載) に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 50 μ m の高分子電解質 XII を得た。

【0054】

(比較例 2)

アルゴン置換したグローブボックス内で、表 1 に示した重合性含ホウ素化合物 A 2.0 g にエチレンオキシドの平均付加モル数 23,000 のポリエチレンオキシド (アルドリッチ社) の 5 質量% アセトニトリル溶液 160.0 g を加え、均一になるまで攪拌した後、L i B E T I 2.5 g を加え、さらに溶解するまで攪拌した。次いで、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル 0.07 g を加え、溶解するまで攪拌して高分子電解質前駆体を得た。また、ガラス繊維 80 質量% と、無機バインダーとしての鱗片状シリカ 20 質量% とを水中で分散・混合し、更に高分子凝集剤を添加して、手抄き用角型シートマシンにて湿式抄造し、プレス機にて 0.1 M P a の圧力を掛けた後、150 にて乾燥して得られたガラス繊維不織布 (目付け量: 10 g / m²、ガラス繊維の最小繊維直径: 0.5 μ m、ガラス繊維の最大繊維直径: 7.5 μ m) を得た。上記ガラス繊維不織布に高分子前駆体を P E T フィルム上で塗布し、40 で 2 時間乾燥してアセトニトリルを除いた後、80 で 2 時間重合反応を行い、膜厚 50 μ m の高分子電解質 XIII を得た。

【0055】

(比較例 3)

実施例 1 の重合性含ホウ素化合物 A の質量 2.0 g を 8.0 g に、高分子化合物 a の質量 8.0 g を 2.0 g に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 50 μ m の高分子電解質 XIV を得た。

【0056】

(比較例 4)

実施例 1 のガラス繊維の最小繊維直径が 0.5 μ m、最大繊維直径が 7.5 μ m であるガラス繊維不織布を、最小繊維直径が 0.5 μ m、最大繊維直径が 1.0 μ m であるガラス繊維不織布に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 50 μ m の高分子電解質 XV を得た。

【0057】

(比較例 5)

実施例 1 のガラス繊維の最大繊維直径が 0.5 μ m、最大繊維直径が 7.5 μ m であるガラス繊維不織布を、最小繊維直径が 15 μ m、最大繊維直径が 18 μ m であるガラス繊維不織布意に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製したが、電解質の機械的強度が弱いため、膜厚 100 μ m 以下の高分子電解質を作成できなかった。

【0058】

(比較例 6)

実施例 1 のガラス繊維の最小繊維直径が 0.5 μ m、最大繊維直径が 7.5 μ m であるガラス繊維不織布を、最小繊維直径が 1.0 μ m、最大繊維直径が 35 μ m であるガラス繊維不織布に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製したが、電解質の機械的強度が弱いため、膜厚 100 μ m 以下の高分子電解質を作成できなかった。

【0059】

(比較例 7)

実施例 1 の鱗片状シリカをポリヒドロキシエチルアクリレート (表 3 中アクリル樹脂と記載) に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 50 μ m の高分子電解質 XVI を得た。

【0060】

(比較例 8)

実施例 1 のガラス繊維不織布を、5.3 μ m の繊維 100 本から構成されるストランド

に捻りかけた単系からなり、目付け量が 10 g/m^2 のガラス繊維織布に変更した以外は実施例 1 と同様に電解質を作製し、膜厚 $50 \mu\text{m}$ の高分子電解質 XVII を得た。

【0061】

(比較例 9)

アルゴン置換したグローブボックス内で、表 1 に示した重合性含ホウ素化合物 A 2.0 g に表 2 に示した高分子化合物 a 8.0 g を加え、均一になるまで攪拌した後、LiBETI 2.3 g を加え、溶解するまで攪拌した。次いで、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル 0.05 g を加え、溶解するまで攪拌して高分子電解質前駆体を得た。得られた高分子電解質前駆体を PET フィルム上で塗布し、 80°C で 2 時間重合反応したが、機械的強度が弱いため膜厚 $100 \mu\text{m}$ 以下の高分子電解質を作成できなかった。

【0062】

(比較例 10)

アルゴン置換したグローブボックス内で、エチレンオキシドの平均付加モル数 $23,000$ のポリエチレンオキシド(アルドリッチ社) 0.9 g にアセトニトリル 2.5 g を加え、均一になるまで攪拌した。次いで、表 1 に示した重合性含ホウ素化合物 A 1.8 g と表 2 に示した高分子化合物 a 7.3 g を加え、均一になるまで攪拌した後、LiBETI 2.5 g を加え、溶解するまで攪拌した。次いで、重合開始剤としてアゾイソブチロニトリル 0.05 g を加え、溶解するまで攪拌して高分子電解質前駆体を得た。得られた高分子電解質前駆体を PET フィルム上に塗布し、 40°C で 1.5 時間加熱した後、 100°C で 2 時間重合反応を行ったが、機械的強度が弱いため、膜厚 $100 \mu\text{m}$ 以下の高分子電解質を作成できなかった。

【0063】

評価方法

上記にて得られた実施例 1 ~ 10、比較例 1 ~ 4 及び 7 ~ 8 の各高分子電解質について、以下の方法により各種特性評価を行った。結果を表 3 に示す。

【0064】

<引張強度測定> 各実施例及び比較例で作成した電解質を切断して、約 $4 \text{ mm} \times$ 約 30 mm の試験片を作成した。この試験片を、チャック間隔 15 mm となるように 2 つのチャックでつかみ、 1 mm/分 の速度で引っ張って、破断時の加重 (N) を測定した。これを、サンプル厚さ及び幅の実測値で除して、引張強度 (MPa) を算出した。

【0065】

<内部抵抗測定> 各実施例及び比較例で作成した電解質を Mn 系正極と Li 金属負極 (実施例 1 ~ 6、及び比較例 1 ~ 4、7 ~ 8) 及び天然黒鉛負極 (実施例 7 ~ 10) 間に挟み、アルゴン雰囲気下、アルミラミネートフィルムにより密閉することにより、電池素子を得た。 25°C において 10 mV の交流電圧を印加することで交流インピーダンス測定を行い、得られた複素平面状のプロット (Cole - Cole プロット) のバルク抵抗成分の半円の直径を内部抵抗として求めた。

【0066】

<充放電特性> 各実施例で作成した電解質を、 0.5 MPa の圧力で 5 分間厚さ方向に圧縮した。次いで、電解質を取り出し、Mn 系正極と Li 金属負極 (実施例 1 ~ 6、及び比較例 1 ~ 4、7 ~ 8) 及び天然黒鉛負極 (実施例 7 ~ 10) 間に挟み、アルゴン雰囲気下、アルミラミネートフィルムにより密閉することにより、電池素子を得た。次いで、充放電試験器 (東洋システム株式会社製、商品名 TOSCAT 3100) を用いて、 25°C の恒温槽内に設置した電池を 0.1 mA/cm^2 の電流密度で充放電試験を行った。充放電条件を以下に記す。

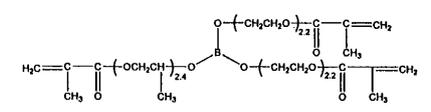
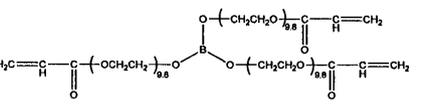
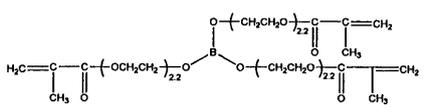
4.3 V (実施例 1 ~ 6、及び比較例 1 ~ 4、7 ~ 8) 及び 4.2 V (実施例 7 ~ 10) まで定電流充電を行い、電圧が 4.3 V 及び 4.2 V に達してから、5 時間定電圧充電を行った。次いで、開回路状態で 30 分間保持した後、 3.0 V になるまで定電流放電を行った。この際、最初の放電で得られた正極活物質 1 g 当りの放電容量を初回放電容量とした。また、上記条件での充電・放電を 1 サイクルとして、充放電を 10 サイクル繰り返し

、10サイクル目の放電で得られた正極活物質1g当りの放電容量を最終放電容量として、数式(2)より放電容量維持率を算出した。

(最終放電容量 / 初回放電容量) × 100 …… 数式(2)

【0067】

表1

明細中の名称	構造式
重合性含ホウ素化合物A	
重合性含ホウ素化合物B	
重合性含ホウ素化合物C	

【0068】

表2

明細中の名称	構造式	エーテル化率
高分子化合物a	$\text{CH}_3\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{4.1}-\text{CH}_3$	99.2%
高分子化合物b	$\text{CH}_3\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{6.5}-\text{CH}_3$	99.4%
高分子化合物c	$\text{CH}_3\text{O}-\left[\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)-\left(\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CHO}}\right)\right]_{19.5}-\text{C}_2\text{H}_5$ エチレンオキシド/プロピレンオキシド =85/15 (モル比)	99.8%
高分子化合物d	$\text{CH}_3\text{O}-\left(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right)_{6.5}-\text{CH}_2\text{CF}_3$	99.5%

【0069】

表3

実施例/ 比較例	電解質						支持体				負極		
	重合性化合物	高分子化合物	高分子化合物の エーテル 比率	重合性化合物 /高分子化合物 の質量比	添加 剤の 種類	添加剤の質量/(重 合性化合物の質量+ 高分子化合物の質 量)	支持体	最小繊維 径(μm)	最大繊維 径(μm)	最大繊維 径/最 小繊維径		ハイ ン ダー	目付け量 (g/m ²)
実施例1	A	a	99.2	20/80	-	-	ガラス繊維不織布	0.5	7.5	15	銅片状 シリカ	10	Li金属
実施例2	↑	b	99.4	↑	-	-	↑	0.9	6.3	7	↑	↑	↑
実施例3	↑	c	99.8	40/60	-	-	↑	0.5	7.5	15	↑	↑	↑
実施例4	B	a	99.2	10/90	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
実施例5	C	↑	↑	20/80	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
実施例6	A	↑	↑	↑	-	-	↑	0.3	18	60	↑	↑	↑
実施例7	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	0.5	7.5	15	↑	35	天然黒鉛
実施例8	↑	↑	↑	↑	VC	1/100	↑	↑	↑	↑	↑	10	↑
実施例9	↑	↑	↑	↑	PS	2/100	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
実施例10	↑	↑	↑	↑	ES	5/100	↑	↑	↑	↑	↑	60	↑
比較例1	Et-TMPTM	↑	↑	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	10	Li金属
比較例2	A	PEO(n=23000)	-	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
比較例3	↑	a	99.2	80/20	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
比較例4	↑	↑	↑	20/80	-	-	↑	0.5	1.0	2.0	↑	↑	↑
比較例5	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	1.5	18	1.2	↑	↑	↑
比較例6	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	1.0	35	35	↑	↑	↑
比較例7	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	0.5	7.5	15	アクリ ル樹脂	↑	↑
比較例8	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
比較例9	↑	↑	↑	↑	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
比較例10	↑	a/PEO(n=23000)=73/9(質量比)	-	18/82	-	-	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑

【0070】

表 4

	引張強度(MPa)	内部抵抗(Ω)	圧縮後充放電試験 放電容量維持率(%)
実施例1	9.1	0.85	98
実施例2	8.2	0.81	97
実施例3	12	7.7	90
実施例4	7.1	0.83	95
実施例5	9.0	0.82	99
実施例6	8.4	0.84	97
実施例7	13	0.99	95
実施例8	9.0	0.84	92
実施例9	8.9	0.83	94
実施例10	18	91	87
比較例1	9.8	2.4	51
比較例2	18	51000	0
比較例3	15	2300	0
比較例4	6.1	15	76
比較例5	100 μ m以下の電解質膜の作成不可能		
比較例6	100 μ m以下の電解質膜の作成不可能		
比較例7	12	2.9	75
比較例8	- (強度が強すぎるため、測定限界突破)	0.82	0(短絡)
比較例9	100 μ m以下の電解質膜の作成不可能		
比較例10	100 μ m以下の電解質膜の作成不可能		

【 0 0 7 1 】

表4の結果から以下のことが分かった。

(1)

実施例1～10の高分子電解質は、本発明の範囲を満たすため、引張強度の強い高分子電解質となり、また、これらの高分子電解質を用いた電池は、内部抵抗が小さく、圧縮後にも良好な放電容量維持率を示した。

(2) 比較例1の高分子電解質は、ポリマーマトリックス中にホウ素原子が存在しないため、充放電サイクルの増加に伴って分極による内部抵抗の増加が生じ、放電容量維持率が悪化した。

(3) 比較例2の高分子電解質は、式(2)の高分子化合物の代わりに、イオン伝導性の低い高付加モル数のPEOを使用したため、内部抵抗が増加し、放電容量維持率が悪化した。

(4) 比較例3では、重合性化合物/高分子化合物の質量比が本発明の規定範囲を超えるため、内部抵抗が増加し、放電容量維持率が悪化した。

(5) 比較例4では、電解質の強度が低下し、内部抵抗の増加が生じた。これは、ガラス繊維不織布を構成するガラス繊維が、直径の小さいものに偏り、かつ、最大繊維直径/最小繊維直径が小さいために、高分子前駆体溶液の含浸性が悪くなり、均一な電解質を作成できなかったためであると考えられる。

(6) 比較例5では、100 μ m以下の厚さの電解質を作成できなかった。これは、ガラス繊維不織布を構成するガラス繊維が、直径の大きいものに偏り、かつ、最大繊維直径/最小繊維直径が小さいためにガラス繊維の拘束力が弱くなった結果、電解質の機械的強度が低下したためであると考えられる。

(7) 比較例6では、100 μ m以下の厚さの電解質を作成できなかった。これは、繊維直径の大きなガラス繊維がガラス繊維不織布に含まれているため、ガラス繊維の拘束力が弱くなったことにより、電解質の機械的強度が低下したためであると考えられる。

(8) 比較例7は、ガラス繊維不織布のバインダーが無機バインダーではなく、アクリ

ル樹脂であるため、内部抵抗と放電容量維持率が悪化した。

(9) 比較例 8 は、支持体がガラス織布であるため、充放電時に短絡が生じ、放電容量維持率が悪化した。

(10) 比較例 9、及び 10 では、支持体を用いていないため、100 μm 以下の電解質を作成できなかった。支持体を用いていないため、電解質の機械的強度が不十分であったためであると考えられる。

【 0072 】

表 3 より明らかのように、本発明によれば、揮発性と引火性が低く、薄く、十分な機械的強度を有する電解質となる。また、それを用いた二次電池は、実用上十分に薄く、内部抵抗が小さい二次電池を提供することができる。

【 符号の説明 】

【 0073 】

1・・・正極、2・・・負極、3・・・正極アルミ端子、4・・・負極ニッケル端子、5
・・・アルミラミネートフィルム

フロントページの続き

(72)発明者 徳中 健真

神奈川県川崎市川崎区千鳥町3-3 日油株式会社内

Fターム(参考) 5H021 CC02 EE28 HH00 HH03

5H029 AJ06 AJ11 AJ12 AK01 AK03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM06

AM07 AM16 BJ04 BJ12 DJ04 DJ09 HJ00 HJ01 HJ02 HJ05