

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4925499号
(P4925499)

(45) 発行日 平成24年4月25日(2012.4.25)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 1 0
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/00 1 0 2
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06 A
HO 1 G 9/025 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 0 1 G
HO 1 M 6/18 (2006.01)	HO 1 M 6/18 E

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2000-215034 (P2000-215034)	(73) 特許権者	000005887 三井化学株式会社 東京都港区東新橋一丁目5番2号
(22) 出願日	平成12年7月14日(2000.7.14)	(74) 代理人	100075524 弁理士 中嶋 重光
(65) 公開番号	特開2002-33129 (P2002-33129A)	(72) 発明者	石田 達麗 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内
(43) 公開日	平成14年1月31日(2002.1.31)	(72) 発明者	檜原 昭男 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内
審査請求日	平成19年5月25日(2007.5.25)	(72) 発明者	丹 弘明 千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三井化学株式会社内
前置審査			最終頁に続く

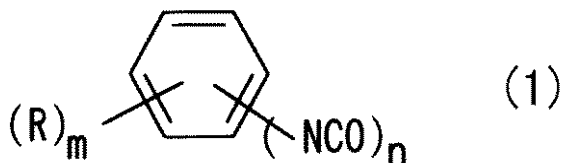
(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質および二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、およびポリエステルカーボネートポリオールからなる群から選ばれる少なくとも1種のポリオール化合物の持つ水酸基の一部または全部をアクリル酸またはメタクリル酸と反応させて得られるエステル化合物の1種類または2種類以上の重合体である高分子化合物中に下記一般式(1)で表されるイソシアネート基を有する化合物および周期律表第I a族の金属塩を含有させてなる高分子固体電解質。

【化1】



(式中 n、m は整数で、かつ、n + m = 6、n = 1 である。R は、m = 2 の場合、互いに同一でも異なってよく、水素、ハロゲン、または、炭素数 1 ~ 10 有機基である。)

【請求項2】

前記のポリオール化合物は、その重量平均分子量が 200 ~ 100,000 であること

を特徴とする請求項 1 に記載の高分子固体電解質。

【請求項 3】

イソシアネート基を有する化合物が、高分子電解質全重量に対して 0.01 ~ 20 重量%含まれていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の高分子固体電解質。

【請求項 4】

前記の周期律表 I a 族の金属塩が、リチウム塩であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の高分子固体電解質。

【請求項 5】

前記の周期律表 I a 族の金属塩が、LiPF₆であることを特徴とする請求項 4 に記載の高分子固体電解質。

10

【請求項 6】

前記の高分子化合物が、非水溶媒を保持したゲル状物であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の高分子固体電解質。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の高分子固体電解質を含有することを特徴とする二次電池。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の高分子固体電解質と、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブおよび脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーブおよび脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブおよび脱ドーブが可能なシリコン、およびリチウムイオンのドーブおよび脱ドーブが可能な酸化チタンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含む負極、正極活物質としてリチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極とからなることを特徴とする二次電池。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一次電池、二次電池、コンデンサーなどに用いられる高分子固体電解質、およびそれを用いた二次電池に関する。より詳細には、保存安定性に優れたアクリレートまたはメタクリレート系高分子固体電解質、およびそれを用いた二次電池に関する。

【0002】

30

【従来の技術】

従来、一次電池、二次電池、コンデンサーなどの電気化学素子には液体の電解質が用いられてきた。しかしながら液体の電解質を使用すると、製品容器からの漏液が懸念されることから、電気化学素子を利用する上で、長期間の信頼性を高めるための改良が求められていた。

【0003】

その一つの改良方法として、液体の電解質に代わって固体電解質を用いる方法が検討されている。固体の電解質を用いれば、漏液の心配はなくなることから、信頼性の高い素子を提供できるとともに、素子自体の小型・軽量化が同時に図れるメリットもある。

【0004】

40

近年、固体電解質の中でも高分子固体電解質が注目され、研究されている。高分子固体電解質は、可撓性を有するために、電極 - 電解質間のイオン電子交換反応過程で生じる体積変化にも柔軟に対応できると推測されることから、実用化への期待が高まっている。

【0005】

そのような高分子固体電解質の一例として、ポリエーテル構造を有するポリエチレンオキサライドとリチウム塩などのアルカリ金属塩との複合体が知られている。また特開平 5 - 25353 号公報には、ポリオキシアルキレンのジエステル化合物、ポリメトキシオキシアルキレンのエステル化合物、および二重結合を持ったオキシ化合物との共重合体からなる架橋樹脂と無機塩とを主たる構成成分にする高分子固体電解質が記載されている。さらに特開平 6 - 223842 号公報には、カーボネート基を官能基として有する有機高分子物

50

質と金属塩とからなる高分子固体電解質が記載されている。

【0006】

一方、特開平1-241764号公報には、ポリカーボネートポリオールのみタクリル酸エステルを重合させることによって得られるポリカーボネートメタクリレート樹脂は、高分子電解質材料として優れた特性を有することが記載されている。

【0007】

一般に固体電解質は、液体電解質に比べてイオン伝導度が低いことから、充放電特性に優れた電池の製造は難しく、そのために固体電解質中にカーボネート化合物等を可塑剤として共存させることが行われている。しかしながら、これらの可塑剤を含む固体高分子電解質は、その種類によっては充電状態で保存すると、特に金属塩としてLiPF₆を用いた時に液化化することがある。従って、固体電解質を用いて充放電特性に優れ、高温環境下で安定的に作動する一次電池、二次電池を実現するためには、イオン伝導度が高く、しかも電気化学的安定性にも優れ、充電状態での安定性に優れ、かつ低コストの高分子固体電解質の出現が望まれている。

10

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、高いイオン伝導度を有し、また同時に電気化学的安定性にも優れ、さらに充電状態での安定性に優れた高分子固体電解質を提供することを目的とする。また、本発明は、そのような高分子固体電解質を用いた優れた性能を有する二次電池を提供することを目的とする。

20

【0009】

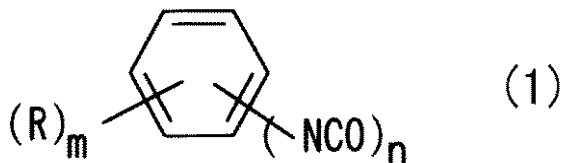
【課題を解決するための手段】

本発明は、高分子化合物中にイソシアネート基を有する化合物および周期律表第I a族の金属塩を含有させてなる高分子固体電解質を提供する。

【0010】

前記のイソシアネート基を有する化合物は、下記一般式(1)で表される化合物である。

【化2】



30

(式中n、mは整数で、かつ、 $n + m = 6$ 、 $n \geq 1$ である。Rは、 $m \geq 2$ の場合、互いに同一でも異なってもよく、水素、ハロゲン、または、炭素数1~10有機基である。)

【0011】

前記の高分子化合物は、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、およびポリエステルカーボネートポリオールからなる群から選ばれた少なくとも1種のポリオール化合物の持つ水酸基の一部または全部をアクリル酸またはメタクリル酸と反応させて得られたエステル化合物の少なくとも1種の重合体である。

40

【0012】

前記の周期律表I a族の金属塩が、リチウム塩である高分子固体電解質もまた本発明の好ましい態様である。

【0013】

前記の高分子化合物が、非水溶媒を保持したゲル状物である高分子固体電解質も本発明の好ましい態様である。

【0014】

また本発明は、前記した高分子固体電解質を含有する二次電池を提供する。

50

【0015】

さらに本発明は、前記の高分子固体電解質と、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブおよび脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーブおよび脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブおよび脱ドーブが可能なシリコン、およびリチウムイオンのドーブおよび脱ドーブが可能な酸化チタンからなる群から選ばれる少なくとも1種を含む負極、正極活物質としてリチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極とからなる二次電池を提供する。

【発明実施の具体的形態】

次に本発明に係わる高分子固体電解質およびそれを用いた二次電池の各構成について説明する。なお、本明細書では、アクリレートおよびメタクリレートを併せて(メタ)アクリレートと記す。

【0016】

本発明における高分子固体電解質は、高分子化合物中にイソシアネート基を有する化合物および周期律表第Ⅰa族の金属塩を含有することを特徴とする高分子固体電解質である。

【0017】

イソシアネート基を有する化合物

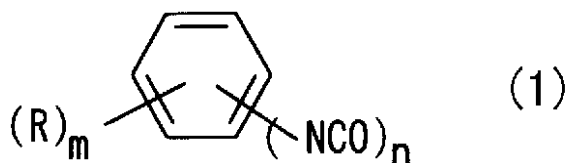
本発明で高分子化合物中に含有させるイソシアネート基を有する化合物としては、トルエンジイソシアネート等のように芳香環にイソシアネート基が結合した化合物、イソシアネートブタン、1、4ジイソシアネートブタンやノルボルナンジイソシアネート等の様に脂肪族炭化水素にイソシアネート基が結合した化合物、イソシアネートノルボルナンやアリルイソシアネートの様に炭素炭素多重結合を有する炭化水素基にイソシアネート基が結合した化合物、メチルイソシアネートホルメート、エチルイソシアネートホルメート、トリフルオロエチルイソシアネートホルメートなどのイソシアネートホルメート誘導体、メチルイソシアネートアセチレートなどのイソシアネートアセチレート誘導体、トルエンスルホルニルイソシアネート、メタンスルホルニルイソシアネート、トリフルオロメタンスルホルニルイソシアネートなどのスルホニルイソシアネート誘導体、ジメトキシフオスフィニルイソシアネートのようなフオスフィニルイソシアネート誘導体、イソシアヌル酸トリ(イソシアネートノルボルニル)、ジ(イソシアネートノルボルニル)ウレチジン-2,4-ジオン、ジ(イソシアネートノルボルニル)-1,3,5-オキサジアジン-2,4,6-トリオンなどが挙げられる。

【0018】

このうちで、芳香環にイソシアネート基が結合した化合物と炭素炭素多重結合を有する炭化水素基にイソシアネート基が結合した化合物が望ましい。特に、芳香環にイソシアネート基が結合した化合物が最も望ましい。これらの芳香環にイソシアネート基が結合した化合物としては、以下の一般式(1)のように示されるような化合物を挙げることができる。

【0019】

【化3】



式中n、mは整数で、かつ、 $n + m = 6$ 、 $n \geq 1$ である。Rは、 $m \geq 2$ の場合、互いに同一でも異なってよく、水素、ハロゲン、または、炭素数1~10の有機基である。

【0020】

式(1)中のRとして、具体的には、水素、フッ素、塩素、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、トリフルオロエチル基、トリフルオロエトキシ基、ペンタフルオロ

10

20

30

40

50

エチル基、ペンタフルオロエトキシ基、メチル基、メトキシ基、エチル基、エトキシ基、ビニル基、エチニル基、プロピル基、プロピロキシ基、イソプロピル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、アリロキシ基、プロパルギロキシ基、ブチル基、ブトキシ基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-メチレンプロピル基、1-メチル-2-プロペニル基、1,2-ジメチルビニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、3-ブチニル基、ペンチル基、1-メチルブチル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基、1-メチル-2-メチルプロピル基、2,2-ジメチルプロピル基、フェニル基、フェノキシ基、メチルフェニル基、エチルフェニル基、ビニルフェニル基、エチニルフェニル基、フルオロフェニル基、ジフルオロフェニル基、トリフルオロメチルフェニル基、クロロフェニル基、アセチル基、プロピオニル基、トリフルオロアセチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、トリフルオロエトキシカルボニル基、イソシアナトフェニル基などが例示される。

10

【0021】

以上例示した置換基のうち、電解液への溶解性の点から、Rの炭素数は3以下であることが望ましい。

【0022】

本発明のイソシアネート基を有する化合物の具体的な例としては、以下のような化合物を挙げることができる。

イソシアネートベンゼン、ジイソシアネートベンゼン、フルオロイソシアネートベンゼン、ジフルオロイソシアネートベンゼン、(フルオロ)(トリフルオロメチル)イソシアネートベンゼン、クロロフルオロイソシアネートベンゼン、メチルイソシアネートベンゼン、エチルイソシアネートベンゼン、メチルジイソシアネートベンゼン、エチルジイソシアネートベンゼン、トリメチルジイソシアネートベンゼン、メトキシカルボキシイソシアネートベンゼン、ジ(メトキシカルボキシ)イソシアネートベンゼン、ジ(トリフルオロメチル)イソシアネートベンゼン、ペンタフルオロイソシアネートベンゼン、ジイソシアネートナフタレン、ジイソシアネートピフェニル、イソシアネートナフタレン、トリフルオロメトキシイソシアネートベンゼン、メトキシイソシアネートベンゼン、フルオロメトキシイソシアネートベンゼン、クロロメトキシイソシアネートベンゼン、2,2-ビス(イソシアネートフェニル)ヘキサフルオロプロペン、(メタンスルホニル)(イソシアネート)ベンゼン、2,2,4,4-テトラフルオロ-6-イソシアネート-1,3-ベンゾジオキセンなど。

20

30

【0023】

このようなイソシアネート基を有する化合物は、充電時の高分子電解質の液状化を抑制する効果がある。

【0024】

イソシアネート基を有する化合物の添加量は、それを含む高分子電解質全重量に対して0.001重量%以上、好ましくは0.01~20重量%、さらに好ましくは0.02~5重量%含まれることが望ましい。

【0025】

高分子化合物

40

前記の高分子化合物の例としては、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリエステルポリオール、またはポリエステルカーボネートポリオールの水酸基の一部またはすべてを(メタ)アクリル酸エステルに変換したポリエーテル(メタ)アクリレート、ポリカーボネート(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート、またはポリエステルカーボネート(メタ)アクリレートなどの重合性モノマーの重合体を挙げることができる。これらの重合性モノマーは1種で用いてもいいし、2種以上を使用してもいい。

ここでポリオールは、水酸基数が2以上のアルコールを意味し、そのポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオール、またはポリエステルポリオールの重量平均分子量としては、200~100,000、好ましくは250~20,000、より好ましくは3

50

000 ~ 100, 000 が望ましい。なお、重量平均分子量が 500 ~ 1000, 000、または 1,000 ~ 200,000 のポリオールも十分に本発明の目的を達成することができる。

【0026】

前記したポリエーテルポリオールは、アルキレンオキシドを重合して得ることができるし、あるいは多価アルコールにアルキレンオキシドを付加させることによっても得ることができる。

【0027】

アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、オキセタン、テトラヒドロフランなどを挙げることができ、それらを単独で用いても、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。多価アルコールとしては、前述したと同様のグリコール類やポリオール類を使用することができる。ポリエーテルポリオールの具体例として、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコールを挙げることができる。

10

【0028】

前記したポリカーボネートポリオール化合物は、2価以上の多価アルコールおよび炭酸ジエステルまたはホスゲンとの重縮合によって合成することができる。

【0029】

多価アルコールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,8-オクタンジオール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1,8-オクタンジオール、1,9-ノナンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等のジオール類、またトリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、グリセリン、ソルビトール等のポリオール類、さらにこれらのポリオール類の水酸基に対して1~5当量のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、あるいはその他のアルキレンオキシドを付加させた水酸基を有するアルコール類等が挙げられる。多価アルコールは、これらを単独で用いても、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。

20

30

【0030】

炭酸ジエステルとしては、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジイソプロピル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等を挙げることができ、これらはそれぞれ単独で用いても、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0031】

前記のポリエステルポリオールは、ヒドロキシカルボン酸またはラク톤の重縮合によって、あるいは多価アルコールと多価カルボン酸との重縮合によって合成することができる。ここで、ヒドロキシカルボン酸またはラク톤としては、ヒドロキシ酢酸、乳酸、
-プロピオラクトン、
-ブチロラクトン、
-ブチロラクトン、
-バレロラクトン、
-カプロラクトン、
-ヘプタラクトン、
-オクタラクトン、
-ノナラクトン、
-デカノラクトン、
-バレロラクトン、
-メチル-
-バレロラクトン、
-ヘキサラクトン、
-オクタラクトン、
-デカノラクトン、
-ノナラクトン、
-カプロラクトン等が挙げられる。なお、末端官能基を水酸基にするために、通常、2~6価のポリヒドロキシ化合物を重合開始剤として添加し、重縮合が行われる。

40

【0032】

多価アルコールと多価カルボン酸との重縮合によってポリエステルポリオールを合成する場合、多価アルコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジ

50

オール、1,8-オクタジオール、1,10-デカンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1,3-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等のグリコール類、あるいは、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、グリセリン、ソルビトール等のポリオール類を挙げることができる。

【0033】

多価カルボン酸としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、フマル酸、マレイン酸、シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸、cis-テトラヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等を挙げることができる。また、ジカルボン酸の代わりに対応する酸無水物あるいはジカルボン酸ジアルキルエステルを用いてもよい。

10

【0034】

前記のポリエステルカーボネートポリオールは、前述したポリエステルポリオールと炭酸ジエステルまたはホスゲンとから合成することができる。炭酸ジエステルを用いる場合には、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジフェニル、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等を例示することができ、これらは単独で用いても、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0035】

高分子化合物の製造

本発明において好ましく使用される、アクリレート基および/またはメタクリレート基を含むモノマーの1種もしくは2種以上とからなる高分子化合物を製造する場合、そのポリマーは、重量平均分子量が10,000以上であることが好ましい。特に、ゲル電解質にする場合には、電解液中の溶媒に対する溶解性が低い高分子量架橋ポリマーにすることが重要である。その製造は、通常のポリ(メタ)アクリレートとほぼ同様の方法と条件の下で行うことができる。

20

【0036】

重合方法は、アクリレート基および/またはメタクリレート基を含むモノマー、さらに必要ならば共重合可能な他のモノマーの共存下に、紫外線あるいは放射線を照射し、または加熱することにより行われる。

30

【0037】

前記の共重合可能な他のモノマーとしては、ビニルモノマーやビニリデンモノマーが挙げられ、より具体的には、ビニルエステル、ビニルエーテル、(メタ)アクリル酸エステル、アリルエーテル、アリルエステルが好ましい。具体例として、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸エトキシエチル、(メタ)アクリル酸エトキシエトキシエチル、2-(ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジエチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジ*n*-プロピルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、2-(ジ*i*-プロピルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、3-(ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、1-ピペリジンエチル(メタ)アクリレート、2-N-モルフォリノエチル(メタ)アクリレート、2-(ジメチルアミノ)エトキシエチル(メタ)アクリレート、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル(メタ)アクリレート、1-メチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル(メタ)アクリレートN,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-メチル-2,2,6,6-テトラメチル-ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、アリルアルコール、酢酸ビニル、スチレン、メチルスチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、アクリロニトリル、シアノ酢酸ビニル、アリルアミン、イソプロピルアクリルアミドビニレンカーボネート、無水マレイン酸が挙げられる。

40

【0038】

紫外線照射法により重合する場合には、光増感剤を用いることができ、そのような光増感

50

剤としては、ベンゾフェノン、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンなどを例示できる。また、加熱法により重合する場合には、熱重合開始剤を用いることができ、重合様式の違いにより過酸化ベンゾイル、パーオキシジカーボネートなどの過酸化物、2,2'-アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、アルカリ金属などの求核試薬、ルイス酸などの求電子試薬を単独使用し、もしくは併用することができる。

【0039】

溶媒を用いる場合、その例として、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールなどのアルコール類、ジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタンなどのハロゲン化炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン、デカン、シクロヘキサンなどの飽和炭化水素類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（THF）などのエーテル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブピルカーボネート、ジブチルカーボネートなどのカーボネート類、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、 ϵ -ブチロラクトン、 ϵ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどのエステル類を挙げることができる。このとき、高分子化合物と非水溶媒は、重量比で（高分子化合物）/（非水溶媒）= 0.02 ~ 10、好ましくは0.04 ~ 1が望ましい。

10

【0040】

重合させた後、生成ポリマーは、粉末状、フィルム状、ゲル状等の形状で得られ、固体電解質として利用することができる。溶媒の存在下で反応を進めると、通常、ゲルを形成するが、そのゲル状物をそのまま高分子電解質の材料として用いることも可能であるし、また必要に応じて、乾燥し、溶媒を除去したフィルム状ないし粉末状のポリマーとして用いることも可能である。

20

【0041】

高分子固体電解質

本発明に係わる高分子固体電解質は、前記したようなアクリレート基および/またはメタクリレート基を含むモノマーの1種もしくは2種以上を、必要に応じて共重合可能な他のモノマーの共存下で、紫外線や放射線を照射し、または加熱によって製造したポリマー中に、前記イソシアネート基を有する化合物および周期律表第I a族の金属塩が含有させられている。含有させる方法には特に制限がなく、種々の可能な配合方法によって行なうことができる。

30

【0042】

周期律表第I a族の金属塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等の化合物であって、固体電解質中の金属塩濃度は0.1 ~ 10 mol/l、好ましくは0.5 ~ 2 mol/lの濃度で固体電解質中に含まれていることが望ましい。

金属塩の具体例としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 Li_2SiF_6 、 $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ などのリチウム塩が挙げられる。また、次の一般式で示されるリチウム塩も使用することができる。

LiOSO_2R^1 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^2)(\text{SO}_2\text{R}^3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^4)(\text{SO}_2\text{R}^5)(\text{SO}_2\text{R}^6)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^7)(\text{SO}_2\text{OR}^8)$ （ここで、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、互いに同一であっても異なっていてもよく、炭素数1 ~ 8のパーフルオロアルキル基である）。

40

これらのリチウム塩は単独で使用してもよく、また2種以上を混合して使用してもよい。

【0043】

これらのうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}[(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3]$ 、 LiOSO_2R^1 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{R}^2)(\text{SO}_2\text{R}^3)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{R}^4)(\text{SO}_2\text{R}^5)(\text{SO}_2\text{R}^6)$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{OR}^7)(\text{SO}_2\text{OR}^8)$ が好ましく、さらに好ましくは、 LiPF_6 である。

【0044】

固体電解質の製造は、アクリレート基および/またはメタクリレート基を含むモノマーの1種もしくは2種以上とから製造したポリマーとイソシアネート基を有する化合物および

50

周期律表第Ⅰa族の金属塩とを均一混合する方法、あるいは、重合時にモノマーとイソシアネート基を有する化合物および周期律表第Ⅰa族の金属塩とを均一に混合してから重合を進める方法等によって行うことができる。特に後者による方法を採用すると、ポリマー中に金属塩が均一分散した固体電解質が容易に得られるので好ましい。

【0045】

例えば、アクリレート基および/またはメタクリレート基を含むモノマーの1種もしくは2種以上と、イソシアネート基を有する化合物および周期律表第Ⅰa族の金属塩、さらに必要に応じて溶媒を加え、その均一混合液を平坦な基板上に塗布し、その後、光照射、放射線照射、あるいは加熱することにより重合およびゲル化を進めることができる。このようにして、厚さが0.1~1000 μmの固体電解質薄膜を得ることができる。なお、加熱する場合には、電解質塩が分解しない温度範囲、例えば、0~100、好ましくは20~90で行われることが望ましい。

10

【0046】

また、本発明に係る高分子固体電解質中には、前記した高分子化合物および周期律表第Ⅰa族の金属塩の他に、炭酸エステル等の非水溶媒を含有していてもよい。このとき、高分子化合物と非水溶媒は、重量比で(高分子化合物)/(非水溶媒)=0.02~10、好ましくは0.04~1が望ましい。高分子化合物中に非水溶媒を含有させるには、高分子固体電解質を製造する際に非水溶媒を共存させた状態で重合を行ってもよいし、また重合後に非水溶媒を含浸させる方法等をとってもよい。

【0047】

非水溶媒としては、炭酸エステルあるいはラクトンが好適に使用できる。炭酸エステルの例としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジブチルカーボネートなどの鎖状ないし環状カーボネートが、またラクトンの例としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。

20

【0048】

本発明に係る高分子固体電解質は、非水溶媒を含有する状態において保液性に優れ、イオン伝導性が高く、また充電状態での保存安定性に優れている。このような高分子固体電解質は、例えば一次電池、二次電池、キャパシタ、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子、医療用アクチュエータなどに用いることができる。とくに、この高分子固体電解質は、リチウムイオン二次電池の有機電解液の代替としての用途に適している。さらに、粉末状電極材を集電体上に分散し固定するために用いる結着材としても利用することができる。

30

【0049】

二次電池

本発明に係る二次電池は、負極活物質を含む負極と、正極活物質を含む正極と、その間に配置される前述した本発明の高分子固体電解質とから構成されている。

【0050】

本発明の高分子固体電解質を含む二次電池は、充放電特性等の電池性能に優れている上に、保液性がよいので電池からの漏液の懸念がほとんどなくなり、充電での保存安定性に優れ、電池の信頼性が向上している。

40

【0051】

負極活物質としては、金属リチウム、リチウム含有合金、またはリチウムイオンのドーブおよび脱ドーブが可能な材料等を用いることができる。そのようなリチウムイオンをドーブおよび脱ドーブすることが可能な材料としては、炭素材料、酸化スズ、シリコン、酸化チタン、あるいは遷移金属窒素化物等の中から適宜選択することができる。これらの中でもリチウムイオンをドーブおよび脱ドーブすることが可能な炭素材料が好ましく、それはグラファイトであっても非晶質炭素であってもよい。具体的には、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ、天然黒鉛を例示することができる。

【0052】

50

正極活物質としては、 MoS_2 、 TiS_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 などの遷移金属酸化物または遷移金属硫化物、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ などのリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセチレン、ポリアセン、ジメルカプトチアジアゾール/ポリアニリン複合体などの導電性高分子化合物、ジスルフィド化合物等が挙げられる。これらの中でも、特にリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物が好ましい。

【0053】

このような高分子固体電解質を二次電池に使用する場合、高分子固体電解質をあらかじめフィルム状に成形し、正極と負極との間に挟み込むことによって電池を製造することができる。フィルム状に代えてあらかじめゲル状に形成した高分子固体電解質を配置することもできる。また、正極、セパレーター、負極の3層構造体を形成した後、電解液をそこへ含浸させる工程を有する電池製造プロセスでは、電解液の代わりに、高分子化合物、イソシアネート基を有する化合物、周期律表第Ⅰa族の金属塩、および非水溶媒とからなる溶液を添加含浸し、その後ゲル化させる方法をとることも可能である。いずれの場合にも、前述した本発明に係わる高分子固体電解質を使用すれば、従来の電池製造プロセスの改造を最小限に抑えて、二次電池を製造することができる。電池の形状としては、フィルム型、コイン型、円筒型、あるいは角型など任意の形状をとることができる。

【0054】

【実施例】

次に、本発明を実施例によってさらに詳しく説明するが、本発明はそれら実施例によって何ら限定されるものではない。

【0055】

(合成例1)

攪拌機、温度計およびリービッヒ冷却管を装備したガラス反応容器にアジピン酸292g(2.0モル)、ジエチレングリコール318g(3.0モル)、およびチタンテトラトキシド12mgを仕込み、160 から230 まで徐々に昇温し、生成する水を反応系外に除去しながら24時間反応を続けた。その結果、目的とするポリエステルジオールを無色オイル状物として収量538gで得た。

【0056】

(合成例2)

攪拌機、温度計およびディーンスタークを装備したガラス反応容器に、合成例3で得たポリエステルジオール(OH価208mgKOH/g)53.8g、アクリル酸14.4g、p-トルエンスルホン酸一水和物1.08g、4-メトキシフェノール0.11gおよびトルエン100mlを仕込んだ。6時間加熱還流させながら、生成する水を反応系外に除去した。温度を50 まで下げた後、無水酢酸4.08gを添加してさらにこの温度で2時間攪拌を続けた。次いで50 で協和化学工業(株)の固体塩基製品である Kyowaad2000を20g添加し、この温度で2時間攪拌を続けた。その後、室温まで冷却した後不溶物をろ過し、ろ液を減圧下で濃縮することによって、目的とするポリエステルアクリレートは無色オイル状物として、収量61.5gで得た。

【0057】

(実施例1)

合成例2に記載したモノマーを用いて高分子電解質を調製し、イソシアネート基を有する化合物を含有する高分子電解質を用いたボタン型電池を作製し、その電池特性を評価した。

【0058】

<モノマー電解液の調製>

エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)とを、EC:DEC=58:42(重量比)の割合で混合して非水溶媒とし、電解質であるLiPF6をその非水溶媒に溶解し、電解質濃度が1.0(mol/l)になるように非水電解液を調製した。更に、イソシアネート基を有する化合物としてトルエンジイソシアネートを前記の非水

10

20

30

40

50

電解液に対して、1重量%添加した。

【0059】

前記モノマー溶液と前記のイソシアネート基を有する化合物（トルエンジイソシアネート）を添加した非水電解液とを1：10（重量比）の割合で混合した後、重合開始剤であるAIBNをモノマー溶液に対して2000ppmの濃度になるように加え、モノマー電解液を調製した

【0060】

<負極の作製>

大阪ガス（株）製のメソカーボンマイクロビーズ（商品名；MCMB6-28、 $d_{002} = 0.337 \text{ nm}$ 、密度 2.17 g/cm^3 ）の炭素粉末90重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）10重量部とを混合し、溶剤のN-メチルピロリドンに分散させ、ペースト状の負極合剤スラリーを調製した。次に、この負極合剤スラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ の帯状銅箔製の負極集電体に塗布し、乾燥させて帯状の炭素負極を得た。乾燥後の負極合剤の厚さは $25 \mu\text{m}$ であった。さらに、この帯状電極を直径 15 mm の円盤状に打ち抜いた後、圧縮成形して負極電極とした。

10

【0061】

<正極の作製>

本庄ケミカル（株）製の LiCoO_2 （製品名：HLC-21、平均粒径 $8 \mu\text{m}$ ）微粒子91重量部と、導電材としてのグラファイト6重量部と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン（PVDF）3重量部とを混合して正極合剤を調製し、N-メチルピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを得た。このスラリーを厚さ $20 \mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔製正極集電体に塗布し、乾燥させ、圧縮成形によって帯状正極を得た。乾燥後の正極合剤の厚さは $40 \mu\text{m}$ であった。その後、この帯状電極を直径 15 mm の円盤状に打ち抜くことによって正極電極とした。

20

【0062】

<電池の作製>

このようにして得られたモノマー電解液、円盤状負極、および円盤状正極を電解質、負極および正極、そして、直径 16 mm の微他孔性ポリプロピレンフィルムをセパレータとして用意した。セパレータにモノマー電解液を含浸させ、ステンレス製の 2032 サイズの電池缶内に負極、モノマー電解液を含浸させたセパレータ、正極の順序で各々を積層した。その後、電池缶内にステンレス製の板（厚さ 2.4 mm 、直径 15.4 mm ）を収納し、さらにポリプロピレン製のガスケットを介して、電池缶（蓋）をかしめ、 50 のオープンに 10 時間静置した。その結果、直径 20 mm 、高さ 3.2 mm のボタン型ゲル型高分子電解質二次電池を得た。

30

【0063】

<測定結果>

このようにして得られたゲル型高分子電解質二次電池について、その放電容量を室温にて測定した。なお、本実施例では、負極に Li^+ がドープされる電流方向を充電、脱ドープされる電流方向を放電とした。充電は、 4.2 V 、 1 mA 定電流定電圧充電方法で行い、充電電流が $50 \mu\text{A}$ 以下になった時点で終了とした。放電は、 2.75 V まで 1 mA にて定電流放電を行った。前述の充放電を 10 サイクル繰り返し行った結果、 10 サイクル目の充放電効率は 99% 、放電容量は正極活物質量を基準として $120 (\text{mAh/g})$ であった。

40

【0064】

更に、 10 サイクル充放電を行った前記のコインセルを解体し、高分子電解質の状態を観察した結果、電池内に溶媒の漏液等無く、本高分子電解質の高い安定性を確認することができた。

【0065】

（比較例1）

モノマー電解液にトルエンジイソシアネートを添加しない以外、実施例1と同様にボタン

50

型ゲル型高分子電解質二次電池を作製した。その結果、10サイクル目の充放電効率は98%、放電容量は正極活物質を基準として125mAh/gであったが、解体後の結果、電池内での漏液が観察された。

【0066】

【発明の効果】

本発明に係わる高分子固体電解質は、高いイオン伝導度を有し、同時に電気化学的安定性に優れており、さらに可塑剤やアルカリ金属塩の保持性能が向上している。そのフィルム状物は可撓性があり、ゲル状物は優れた保液性と充放電での安定性を有している。

【0067】

従って、この高分子固体電解質は、一次電池、二次電池、キャパシタ、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子、医療用アクチュエータなどに好適に用いることができる。

10

【0068】

特にこの高分子固体電解質を含む二次電池は、充放電特性等の電池性能に優れている上に、保液性がよいので電池からの漏液の懸念がほとんどなくなり、充電での保存安定性に優れ、電池の信頼性が向上している。

フロントページの続き

- (72)発明者 石徳 武
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 野木 栄信
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 大西 仁志
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 鳥井田 昌弘
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 三井化学株式会社内
- (72)発明者 青木 忍
千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号 5 8 0 番 3 2 三井化学株式会社内

審査官 瀧 恭子

- (56)参考文献 特開平 0 5 - 2 0 5 5 1 5 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 4 4 5 2 4 (J P , A)
特開平 0 5 - 2 0 2 2 8 1 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 5 0 8 0 2 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 0 9 2 5 3 (J P , A)
特開平 0 4 - 3 6 6 5 6 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 6/00-6/22、10/00、10/05-10/0587、10/36-10/39
H01B 1/06
H01G 9/00