

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4466007号
(P4466007)

(45) 発行日 平成22年5月26日(2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int.Cl.		F 1		
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	

請求項の数 15 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2003-276739 (P2003-276739)
 (22) 出願日 平成15年7月18日(2003.7.18)
 (65) 公開番号 特開2005-38789 (P2005-38789A)
 (43) 公開日 平成17年2月10日(2005.2.10)
 審査請求日 平成16年11月12日(2004.11.12)

前置審査

(73) 特許権者 000002185
 ソニー株式会社
 東京都港区港南1丁目7番1号
 (74) 代理人 100098785
 弁理士 藤島 洋一郎
 (72) 発明者 米沢 敬
 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソ
 ニー株式会社内
 審査官 松岡 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極および負極と共に電解質を備え、
 前記電解質は、重量平均分子量が55万以上の第1の高分子化合物と、重量平均分子量が1千以上30万未満の第2の高分子化合物とを混合して含み、
 前記第1の高分子化合物および前記第2の高分子化合物は、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのブロック共重合体であり、
 前記電解質は、単層構造を有し、その層中に前記第1の高分子化合物および前記第2の高分子化合物を混合して含む、

電池。

【請求項 2】

前記第1の高分子化合物の重量平均分子量は、300万以下である、請求項1記載の電池。

【請求項 3】

前記第2の高分子化合物の重量平均分子量は、5万以上25万以下である、請求項1記載の電池。

【請求項 4】

前記ブロック共重合体におけるヘキサフルオロプロピレンの割合は、3重量%以上7.5重量%以下である、請求項1記載の電池。

【請求項 5】

10

20

前記電解質は、更に、重量平均分子量が30万以上55万未満の第3の高分子化合物を含む、請求項1記載の電池。

【請求項6】

前記第3の高分子化合物は、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのブロック共重合体である、請求項5記載の電池。

【請求項7】

前記ブロック共重合体におけるヘキサフルオロプロピレンの割合は、3重量%以上7.5重量%以下である、請求項6記載の電池。

【請求項8】

更に、溶媒に電解質塩が溶解された電解液を含み、この電解液の割合が80重量%以上である、請求項1記載の電池。

10

【請求項9】

前記負極は、リチウム(Li)を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含む、請求項1記載の電池。

【請求項10】

前記負極は、炭素材料を含む、請求項9記載の電池。

【請求項11】

前記負極の厚みは、105µm以上である、請求項1記載の電池。

【請求項12】

前記正極は、リチウム(Li)と遷移金属との複合酸化物を含む、請求項1記載の電池

20

【請求項13】

前記正極の厚みは、120µm以上である、請求項1記載の電池。

【請求項14】

前記正極と前記負極との間にセパレータを有する、請求項1記載の電池。

【請求項15】

前記電解質は、前記正極および前記負極の少なくとも一方に前記第1の高分子化合物および前記第2の高分子化合物を混合して含む塗布溶液を塗布することにより形成された、請求項1記載の電池。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子化合物を含む電解質を用いた電池に関する

【背景技術】

【0002】

近年、カメラ一体型VTR(ビデオテープレコーダ)、携帯電話あるいは携帯用コンピューター等のポータブル電子機器が多く登場し、その小型化、軽量化が求められている。また、長時間携帯することを可能にするために体積エネルギー密度を向上させることによる高容量化が図られている。それに伴い、これらの電子機器のポータブル電源として、電池、特にリチウムイオン二次電池について、薄型や折り曲げ可能な電池の研究開発が活発に進められている。このような形状の自由度が大きい電池の電解質としては、例えば、高分子化合物に電解液を保持させたゲル状電解質や、あるいは高分子化合物に電解質塩を分散させた高分子固体電解質があり、それらについての研究が盛んに行われている。

40

【0003】

高分子固体電解質に使用する高分子化合物としては、シリコンゲル、アクリルゲル、アクリロニトリルゲル、ポリフォスファゼン変成ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、およびこれらの複合ポリマーや架橋ポリマー、変成ポリマーなどが報告されている。しかし、これらの高分子化合物は、膜強度が不十分であり、その上電極との密着性もよくない。電解質と電極との密着性は、電池性能に大きな影響を与える。例えば、両者の密着状態が悪いと、電解質と電極との接触抵抗が大きくなり、電池の内部

50

抵抗が大きくなってしまふ。更に、電解質と電極との間で理想的な状態でイオンを移動させることが難しく、電池容量も小さくなる。加えて、この状態で長期間使用した場合、充放電電流の不均一化が起こる他、リチウムがデンドライトとして析出しやすく、結果として、充放電サイクル寿命が短くなり、「長期間安定に使用できる」という、製品化する上での基本的かつ重要な要求項目を満たさないという致命的な問題が生じてしまふ。従って、高分子固体電解質やゲル状電解質を電極に十分な密着強度で接合することは極めて重要である。

【0004】

このような問題を解決するために、三官能性ポリエチレングリコールとジイソシアネート誘導体との反応によって架橋したり（特許文献1参照）、ポリエチレングリコールジアクリレートとの重合反応によって架橋すること（特許文献2参照）が試みられている。また、高分子化合物として分子量が大きなフッ素系ポリマーを用いることも提案されている（特許文献3参照）。

【特許文献1】特開昭62-48716号公報

【特許文献2】特開昭62-285954号公報

【特許文献3】特開平11-312536号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、特許文献1, 2に記載の方法では、膜強度は向上できても、未反応物や反応の際に用いる溶媒が残存してしまうので、やはり電極との密着性を十分に確保することは難しい。しかも、溶媒を除去する乾燥工程が不可欠であるので、生産性が低く、一層の改良が望まれている。また、特許文献3に記載の電解質は粘性が高いので、高容量化の観点から活物質層を厚くして電池内部への活物質充填効率を向上させると、集電体近傍まで含浸しにくく、集電体近傍の活物質層と理想的な状態で接触しにくい。その結果、内部抵抗が高まりサイクル特性、負荷特性、低温特性が悪化してしまう。

【0006】

従って、最近の急速な携帯電子機器の発展によって、通信速度あるいは処理速度の向上または多機能化などが図られ、それに伴いより高負荷電流での電池の使用が要求されるようになってきているが、これらの技術では、対応しきれなくなっているのが現状である。

【0007】

本発明はかかる問題に鑑みてなされたもので、その目的は、電極との密着強度および電極への含浸性に優れた電解質を用いた電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備え、電解質は、重量平均分子量が55万以上の第1の高分子化合物と、重量平均分子量が1千以上30万未満の第2の高分子化合物とを混合して含み、第1の高分子化合物および第2の高分子化合物がフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのブロック共重合体であり、電解質が単層構造を有し、その層中に第1の高分子化合物および第2の高分子化合物を混合して含むものである。

【0010】

本発明による電池は、電解質が単層構造を有し、その層中に第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とを含んでいるので、電極との密着性、電極への含浸性、強度および溶媒保持能力に優れている。これにより、良好な充放電サイクル特性、負荷特性および低温特性が実現される。

【発明の効果】

【0012】

本発明の電池によれば、電解質が単層構造を有し、その層中に第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とを含むようにしたので、電極に対する密着強度および含浸性を向上さ

10

20

30

40

50

せることができ、電極と電氣的に良好な状態で接触させることができる。また、機械強度も向上させることができると共に、溶媒を十分に保持することもできる。よって、優れた充放電サイクル特性、負荷特性および低温特性を得ることができる。

【0014】

特に、第1の高分子化合物および第2の高分子化合物に加えて、第3の高分子化合物を含むようにすれば、特性を低下させることなく、製造を容易とすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0016】

[第1の実施の形態]

図1は、本発明の第1の実施の形態に係る二次電池を分解して表すものである。この二次電池は、正極リード線11および負極リード線12が取り付けられた電池素子20をフィルム状の外装部材30の内部に封入したものである。

【0017】

正極リード線11および負極リード線12は、外装部材30の内部から外部に向かい例えば同一方向にそれぞれ導出されている。正極リード線11および負極リード線12は、例えば、アルミニウム(A1)、銅(Cu)、ニッケル(Ni)あるいはステンレスなどの金属材料によりそれぞれ構成されており、それぞれ薄板状または網目状とされている。

【0018】

外装部材30は、例えば、ナイロンフィルム、アルミニウム箔およびポリエチレンフィルムをこの順に貼り合わせた矩形のラミネートフィルムにより構成され、各外縁部が融着あるいは接着剤などにより互いに密着されている。外装部材30と正極リード線11および負極リード線12の間には、外気の侵入を防止するための密着フィルム31が挿入されている。密着フィルム31は、正極リード線11および負極リード線12に対して密着性を有するものであればよく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性ポリエチレン、変性ポリプロピレンあるいはこれらの共重合体などのポリオレフィン樹脂により構成される。

【0019】

なお、外装部材30は、上述したラミネートフィルムに代えて、他の構造を有するラミネートフィルム、ポリプロピレンなどの高分子フィルムあるいは金属フィルムにより構成するようにしてもよい。

【0020】

図2は、図1に示した電池素子20のII-II線に沿った断面構造を表すものである。電池素子20は、正極21と負極22とをセパレータ23および電解質24を介して積層し、巻回したものであり、最外周部は保護テープ25により保護されている。

【0021】

正極21は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体21Aと、正極集電体21Aの両面あるいは片面に設けられた正極活物質層21Bとを有している。正極集電体21Aには、長手方向における一方の端部に正極活物質層21Bが設けられず露出している部分があり、この露出部分に正極リード線11が取り付けられている。正極集電体21Aは、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

【0022】

正極活物質層21Bは、正極活物質としてリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じて炭素材料などの導電剤とポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料としては、例えば、硫化チタン(TiS_2)、硫化モリブデン(MoS_2)、セレン化ニオブ($NbSe_2$)あるいは酸化バナジウム(V_2O_5)などのリチウムを含有しない金属硫化物あるいは金属酸化物など、またはリチウムと遷移金

10

20

30

40

50

属との複合酸化物、またはポリアセチレンあるいはポリピロールなどの高分子化合物が挙げられる。

【0023】

中でも、リチウムと遷移金属との複合酸化物は、高電圧および高エネルギー密度を得ることができるものがあるので好ましい。このような複合酸化物としては、例えば、化学式 $Li_x M I O_2$ あるいは $Li_y M I I P O_4$ で表されるものが挙げられる。式中、MIおよびMIIは1種類以上の遷移金属を表し、特にコバルト(Co)、ニッケルおよびマンガン(Mn)のうちの少なくとも1種を含むことが好ましい。xおよびyの値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 < x < 1.10$ 、 $0.05 < y < 1.10$ である。化学式 $Li_x M I O_2$ で表される複合酸化物の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiNi_z Co_{1-z} O_2$ ($0 < z < 1$)、あるいは $LiMn_2 O_4$ などが挙げられる。

10

【0024】

この正極21の厚みは、正極集電体21Aの厚みも含め $120 \mu m$ 以上であることが好ましい。電池内部への正極活物質の充填効率を向上させ、電池の高容量化を図ることができるからである。

【0025】

負極22は、例えば、対向する一对の面を有する負極集電体22Aと、負極集電体22Aの両面あるいは片面に設けられた負極活物質層22Bとを有している。負極集電体22Aには、長手方向における一方の端部に負極活物質層22Bが設けられず露出している部分があり、この露出部分に負極リード線12が取り付けられている。負極集電体22Aは、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。

20

【0026】

負極活物質層22Bは、例えば、負極活物質としてリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んでおり、必要に応じてポリフッ化ビニリデンなどの結着剤を含んでいてもよい。リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、例えば、炭素材料、金属酸化物あるいは高分子化合物が挙げられる。炭素材料としては、難黒鉛化炭素材料あるいは黒鉛系材料などが挙げられ、より具体的には、熱分解炭素類、コークス類、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維あるいは活性炭などがある。このうち、コークス類にはピッチコークス、ニードルコークスあるいは石油コークスなどがあり、有機高分子化合物焼成体というのは、フェノール樹脂やフラン樹脂などを適当な温度で焼成して炭素化したものをいう。また、金属酸化物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどが挙げられ、高分子化合物としてはポリアセチレンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

30

【0027】

リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、また、リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が挙げられる。なお、合金には2種以上の金属元素からなるものに加えて、1種以上の金属元素と1種以上の半金属元素とからなるものも含める。その組織には固溶体、共晶(共融混合物)、金属間化合物あるいはそれらのうちの2種以上が共存するものがある。

40

【0028】

リチウムと合金を形成可能な金属元素あるいは半金属元素としては、例えば、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、ヒ素(As)、アルミニウム、ガリウム(Ga)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、ゲルマニウム(Ge)、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、銀(Ag)、亜鉛(Zn)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、パラジウム(Pd)あるいは白金(Pt)が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば化学式 $Ma_s Mb_t$ で表されるものが挙げられる。この化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元素および半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはMa以外の元素のうちの少なくとも1種を表す。sおよびtの値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ で

50

ある。

【0029】

中でも、長周期型周期表における14族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金または化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【0030】

このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、 $LiAl$ 、 $AlSb$ 、 $CuMgSb$ 、 SiB_4 、 SiB_6 、 Mg_2Si 、 Mg_2Sn 、 Ni_2Si 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 VSi_2 、 WSi_2 、 $ZnSi_2$ 、 SiC 、 Si_3N_4 、 Si_2N_2O 、 SiO_v ($0 < v < 2$)、 SnO_w ($0 < w < 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$ あるいは $LiSnO$ などがある。

10

【0031】

この負極22の厚みは、負極集電体22Aの厚みも含め105 μ m以上であることが好ましい。電池内部への負極活物質の充填効率を向上させ、電池の高容量化を図ることができるからである。

【0032】

セパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

20

【0033】

電解質24は、例えば、高分子化合物と、溶媒に電解質塩が溶解された電解液とを含んでおり、電解液が高分子化合物に保持されることによりゲル状となっている。電解質24は、例えば、後述するように高分子化合物を混合溶剤に溶解させた塗布溶液を正極21および負極22の少なくとも一方に塗布することにより形成されたものである。

【0034】

高分子化合物は、重量平均分子量が55万以上の第1の高分子化合物と、重量平均分子量が1千以上30万未満の第2の高分子化合物とを含んでいる。第1の高分子化合物は、電解質24と正極21および負極22との密着性を高めるためのものである。高分子化合物は重量平均分子量が大きくなるに従い、30万程度から次第に正極21および負極22との密着強度が向上するが、55万未満では十分な密着強度を得ることが難しいからである。一方、第2の高分子化合物は、電解質24の正極21および負極22への含浸性を高めるためのものである。第1の高分子化合物のみでは、電解質24の粘性が大きくなりすぎて正極21および負極22への浸透性が低くなり、正極21および負極22の厚みを厚くした場合に、正極集電体21Aおよび負極集電体22Aの近傍まで電解質24を含浸させることが難しいからである。すなわち、本実施の形態では、第1の高分子化合物により正極21および負極22との密着性を高めつつ、第2の高分子化合物により正極21および負極22に対する含浸性を高めるようになっている。

30

【0035】

電解質24における第1の高分子化合物の割合は30重量%以上であることが好ましい。第1の高分子化合物の割合が少ないと、十分な密着強度を得ることができないからである。また、第1の高分子化合物の重量平均分子量は300万以下であることが好ましい。重量平均分子量が大きいくほど密着強度は向上すると考えられるが、300万よりも大きくと粘性が大きくなり、混合溶剤に溶解させる際に、現実的でない希釈率まで高分子化合物の比率を下げる必要が生じるからである。更に、第1の高分子化合物の重量平均分子量は、100万以下であることが好ましい。100万よりも大きくと、相溶性を有する溶媒あるいは混合溶剤の種類が少なくなるからである。

40

【0036】

高分子化合物は、また、第1の高分子化合物および第2の高分子化合物に加えて、重量平均分子量が30万以上55万未満の第3の高分子化合物を含んでいることが好ましい。

50

電解質 24 を形成する工程において、高分子化合物を溶解させた塗布溶液の粘度を低減させて、塗布を容易とすることができるからである。但し、この場合も、上述したように、電解質 24 における第 1 の高分子化合物の割合は 30 重量%以上とすることが好ましい。

【0037】

なお、上記では第 1 の高分子化合物，第 2 の高分子化合物および第 3 の高分子化合物の役割について説明したが、重量平均分子量がそれらの境界に近いものについては、明確な役割の違いが小さくなり、中には 2 つの役割を兼ね備えるものもある。

【0038】

これら第 1 の高分子化合物，第 2 の高分子化合物および第 3 の高分子化合物としては、例えばポリフッ化ビニリデンおよびポリフッ化ビニリデンの共重合体を用いることができ、その共重合体の単量体としてはヘキサフルオロプロピレンあるいはテトラフルオロエチレンなどが挙げられる。これらのポリフッ化ビニリデンおよびその共重合体は高い電池特性を得ることができるので好ましく、中でも、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのブロック共重合体は特に好ましい。

【0039】

これは、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体を例えば融点が 175 のポリフッ化ビニリデン相当の分子量となるように合成した場合、ブロック共重合体ではそれぞれの単量体の性質がより独立に反映されるのに対して、ランダム重合体ではフッ化ビニリデンが示す結晶性とヘキサフルオロプロピレンが示す柔軟性とが単に足し合わされた形になってしまうからである。例えば、ブロック共重合体では、フッ化ビニリデンによる結晶部位はその結晶性を大きく損なうことはなく、融点もより中間的な 150 程度を示し、同様に、ヘキサフルオロプロピレンが示す柔軟性も保持されるのに対して、ランダム重合体では、単に結晶化度が低下した場合のように、融点は 130 ~ 140 程度になり、溶媒保持能力も同様に単に結晶化度が減少した効果分の向上が見られるだけである。よって、ランダム重合体では、ヘキサフルオロプロピレンの割合を多く、例えば 8 重量%以上にして大量の溶媒を保持させようとする、膜強度が大きく低下し、電解質 24 がゾル状になってしまうが、ブロック共重合体では、結晶部位による強靱性とヘキサフルオロプロピレンによる柔軟性とを併せ持つので、ヘキサフルオロプロピレンの割合をそれほど多くしなくても、多量の溶媒を保持することができるからである。

【0040】

フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのブロック共重合体におけるヘキサフルオロプロピレンの割合は、3 重量%以上 7.5 重量%以下であることが好ましい。ヘキサフルオロプロピレンの割合がこの範囲よりも多くなると、膜強度が不十分となる虞があり、逆に 3 重量%未満であると溶媒を十分に保持できない虞があるからである。なお、電解質 24 における高分子化合物の割合は、2 重量%以上 20 重量%以下であることが好ましい。高分子化合物の割合が少ないと電解液を保持することが難しく、逆に多いとイオン伝導率が低下してしまうからである。

【0041】

溶媒としては、例えば、炭酸プロピレン，炭酸エチレンあるいは炭酸ブチレンなどの環状炭酸エステル、または、炭酸ジメチル，炭酸ジエチルあるいは炭酸エチルメチルなどの鎖状炭酸エステル、または、 ϵ -ブチロラクトン，スルホラン，2-メチルテトラヒドロフランあるいはジメトキシエタンなどのエーテル類が挙げられる。溶媒は、いずれか 1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を混合して用いてもよい。

【0042】

電解質塩としては、例えば、塩化リチウム (LiCl)，臭化リチウム (LiBr)，ヨウ化リチウム (LiI)，塩素酸リチウム (LiClO₃)，過塩素酸リチウム (LiClO₄)，臭素酸リチウム (LiBrO₃)，ヨウ素酸リチウム (LiIO₃)，硝酸リチウム (LiNO₃)，テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF₄)，ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF₆)，酢酸リチウム (LiCH₃COO)，ビス(トリフルオロメタン)スルホニルイミドリチウム (LiN(SO₂CF₃)₂)，ヘキサフルオロ

10

20

30

40

50

ヒ酸リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、トリス(トリフルオロメタンスルホニル)メチルリチウム ($\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$)、テトラフルオロアルミン酸リチウム (LiAlCl_4)あるいはヘキサフルオロケイ酸リチウム (LiSiF_6)が挙げられ、中でも、酸化安定性の観点からは LiPF_6 あるいは LiBF_4 が望ましい。電解質塩は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0043】

電解質塩の濃度は、溶媒に対して、 $0.1\text{mol/dm}^3 \sim 3.0\text{mol/dm}^3$ であることが好ましく、より好ましくは $0.5\text{mol/dm}^3 \sim 2.0\text{mol/dm}^3$ である。また、電解質24における電解液の割合は、80重量%以上であることが好ましい。電解液の割合が少ないと、伝導を担っているリチウムイオンの移動度が小さくなってしまい、好ましくないからである。

10

【0044】

この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極活物質層21Bからリチウムイオンが離脱し、電解質24を介して負極活物質層22Bに吸蔵される。放電を行うと、例えば、負極活物質層22Bからリチウムイオンが離脱し、電解質24を介して正極活物質層21Bに吸蔵される。ここでは、電解質24が、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とを含み、電解質24の正極21および負極22に対する密着強度および含浸性が改善され、電解質24と正極21および負極22とが、電気的に良好な状態で接触しているので、優れた充放電サイクル特性が得られる。また、電解質24の機械的強度が改善されていると共に、電解質24に溶媒が十分に保持されているので、良好な負荷特性および低温特性も得られる。

20

【0045】

このような構成を有する二次電池は、例えば次のようにして製造することができる。

【0046】

まず、正極活物質と結着剤と必要に応じて導電剤とを混合して正極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させることにより正極合剤スラリーを作製する。続いて、この正極合剤スラリーを正極集電体21Aの両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極活物質層21Bを形成し、正極21を作製する。

【0047】

また、例えば、負極活物質と結着剤とを混合して負極合剤を調製し、N-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散させることにより負極合剤スラリーを作製する。続いて、この負極合剤スラリーを負極集電体22Aの両面あるいは片面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極活物質層22Bを形成し、負極22を作製する。

30

【0048】

更に、単量体を用意し、300気圧以下において、単量体を室温 \sim 200の範囲内の温度で、懸濁重合法あるいは乳化重合法により重合し、第1の高分子化合物および第2の高分子化合物を作製する。懸濁重合法により作製する場合には、具体的には、まず、単量体を分散剤により媒体中に液滴として分散させ、重合開始剤を加えて攪拌し、所定温度に昇温して重合反応を開始する。

40

【0049】

その際、媒体としては例えば水を用いることができる。また、分散剤としては、部分鹸化ポリ酢酸ビニル、または、ピロリン酸ソーダ、または、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースあるいはヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの水溶性セルロースエーテル、または、アクリル酸系重合体あるいはゼラチン等の水溶性ポリマーを用いることができる。分散剤は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。更に、重合開始剤としては、例えば、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネートあるいはジイソプロピルパーオキシジカーボネートを用いることができる。重合開始剤は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

50

【 0 0 5 0 】

次いで、重合反応開始から所定時間が経過したのちに、連鎖移動剤およびその他の助剤を添加し重合反応を継続し、重合体スラリーを得る。次いで、重合体スラリーを脱水したのち水洗し乾燥させる。

【 0 0 5 1 】

その際、連鎖移動剤としては、アセトン、酢酸イソプロピル、酢酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、焦性炭酸エチル、プロピオン酸、トリフロロ酢酸、トリフロロエチルアルコール、ホルムアルデヒドジメチルアセタール、1,3-ブタジエンエポキシサイド、1,4-ジオキサン、 ϵ -ブチロラクトン、エチレンカーボネートあるいはピニレンカーボネート等を用いることができ、入手の容易さ、取り扱いの容易さを考慮すると、アセトンあるいは酢酸エチルが好ましい。連鎖移動剤は、いずれか1種を単独で用いてもよく、2種以上を用いてもよい。

10

【 0 0 5 2 】

なお、以上の工程において、単量体あるいは連鎖移動剤を導入するタイミング、反応温度、反応圧力、反応時間などを制御することにより、作製する高分子化合物の分子量あるいは組成を制御することができる。

【 0 0 5 3 】

第1の高分子化合物および第2の高分子化合物を作製したのち、これら高分子化合物と、電解液と、炭酸ジメチルなどの混合溶剤とを加熱しながら混合し塗布溶液を作製する。次いで、正極集電体21Aに正極リード線11を取り付けると共に、正極活物質層21Bの上に作製した塗布溶液を塗布し含浸させ、混合溶剤を揮発させて電解質24を形成する。また、負極集電体22Aに負極リード線12を取り付けると共に、負極活物質層22Bの上に作製した塗布溶液を塗布し含浸させ、混合溶剤を揮発させて電解質24を形成する。なお、電解質24は正極21および負極22の両方に形成する必要はなく、正極21および負極22のいずれか一方の上に形成すればよい。

20

【 0 0 5 4 】

次いで、電解質24が形成された正極21と負極22とをセパレータ23を介して積層して巻回し、最外周部に保護テープ25を接着して電池素子20を形成する。

【 0 0 5 5 】

最後に、例えば、外装部材30に電池素子20を挟み込み、外装部材30の外縁部同士を熱融着などにより密着させて封入する。その際、正極リード線11および負極リード線12と外装部材30との間には密着フィルム31を挿入する。これにより、図1および図2に示した二次電池が完成する。

30

【 0 0 5 6 】

このように本実施の形態では、電解質24が、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とを含むようにしたので、電解質24の正極21および負極22に対する密着強度および含浸性を向上させることができ、電解質24と正極21および負極22とを電氣的に良好な状態で接触させることができる。よって、優れた充放電サイクル特性を得ることができる。また、電解質24の機械強度を改善することができると共に、電解質24に溶媒を十分に保持させることができるので、良好な負荷特性および低温特性を得ることもできる。

40

【 0 0 5 7 】

特に、第1の高分子化合物および第2の高分子化合物に加えて、第3の高分子化合物を含むようにすれば、特性を低下させることなく、製造を容易とすることができる。

【 0 0 5 8 】

[第2の実施の形態]

本発明の第2の実施の形態に係る二次電池は、電解質の構成が異なることを除き、他は第1の実施の形態と同様の構成、作用および効果を有している。よって、ここでは、図1を参照し、同一部分についての説明は省略する。

【 0 0 5 9 】

50

電解質 2 4 は、例えば、高分子化合物と、高分子化合物に分散され、解離された電解質塩とを含んでおり、固体状となっている。高分子化合物は、第 1 の実施の形態と同一であり、第 1 の高分子化合物と第 2 の高分子化合物とを含んでいる。また、電解質塩の種類は、第 1 の実施の形態と同一である。

【 0 0 6 0 】

この二次電池は、例えば、第 1 の高分子化合物と第 2 の高分子化合物と電解質塩と炭酸ジメチルなどの混合溶剤とを加熱しながら混合して塗布溶液を作製し、この塗布溶液を正極 2 1 および負極 2 2 の少なくとも一方に塗布し含浸させることにより電解質 2 4 を形成することを除き、他は第 1 の実施の形態と同様にして製造することができる。

【実施例】

【 0 0 6 1 】

更に、本発明の具体的な実施例について詳細に説明する。

【 0 0 6 2 】

実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 5 として、実施の形態において説明した二次電池を作製した。まず、炭酸リチウム (Li_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3) とを 0.5 mol : 1 mol の比率で混合し、空気中において 900 で 5 時間焼成し、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) を得た。次いで、得られたコバルト酸リチウムを正極活物質とし、コバルト酸リチウム 91 重量部と、導電剤である黒鉛 6 重量部と、結着剤であるフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 10 重量部とを混合して正極合剤を調製した。次いで、この正極合剤を溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを作製した。次いで、正極合剤スラリーを厚み 20 μm の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体 2 1 A に均一に塗布し乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成形して正極活物質層 2 1 B を形成し、正極 2 1 を作製した。このとき、正極 2 1 の厚みは 120 μm とした。

【 0 0 6 3 】

また、黒鉛を粉砕して粉末状とし、これを負極活物質として、黒鉛粉末 90 重量部と、結着剤であるフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 10 重量部とを混合して負極合剤を調製した。次いで、この負極合剤を溶剤である N - メチル - 2 - ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーを作製した。次いで、この負極合剤スラリーを厚み 10 μm の帯状銅箔よりなる負極集電体 2 2 A に均一に塗布し乾燥させたのち、ロールプレス機で圧縮成形して負極活物質層 2 2 B を形成し、負極 2 2 を作製した。このとき、負極 2 2 の厚みは 105 μm とした。

【 0 0 6 4 】

更に、重量平均分子量が約 5 万、約 10 万、約 15 万、約 20 万、約 30 万、約 35 万、約 40 万、約 70 万のフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのブロック共重合体をそれぞれ作製した。具体的には、まず、内容積 14 dm^3 のステンレス製の耐圧オートクレーブに、単量体であるフッ化ビニリデン 93 重量部およびヘキサフルオロプロピレン 7 重量部と、純水 300 重量部と、分散剤であるメチルセルロース 0.1 重量部およびピロリン酸ソーダ 0.2 重量部と、重合開始剤であるジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート 0.61 重量部とを仕込み、25 で重合反応を開始した。重合開始から 3 時間 ~ 24 時間経過後 (重合転化率 30 ~ 80%) に連鎖移動剤である酢酸エチル 3.0 重量部を添加し、重合反応を継続した。耐圧オートクレーブ内部の圧力が重合開始後の平衡圧力から 50% 低下した時点で未反応単量体を回収し、得られた重合体スラリーを脱水したのち、水洗し乾燥させてフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体粉末を得た。

【 0 0 6 5 】

得られた共重合体粉末について、示差走査型熱量計 (DSC ; Differential Scanning Calorimete) (メトラー社製、TA10A) を使用し、窒素雰囲気中で 30 から 10 / 分の割合で昇温し、DSC 曲線を求め、その DSC 曲線から共重合体結晶の融解による吸熱ピークが最大となる時の温度を共重合体の融点として求めた。その結果、融点は、フ

10

20

30

40

50

ッ化ビニリデンの融点とヘキサフルオロプロピレンの融点とのほぼ中間値であった。よって、得られた共重合体はブロック共重合体であることが確認できた。

【0066】

また、得られた共重合体粉末をジメチルアセトアミドに0.2重量%の濃度で溶解させ、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（東ソー株式会社製；8010シリーズ、カラムTSK-GELGMHXL、直径7.8mm、長さ300mm、直列2本；温度40、流速0.8ml/min.）を用いて重量平均分子量を測定した。

【0067】

更に、得られた各共重合体粉末について¹⁹F NMRを用いて組成分析を行った。その結果、共重合体粉末におけるヘキサフルオロプロピレンの含有量は7.0重量%であることが分かった。

10

【0068】

次いで、炭酸エチレン42.5重量部と、炭酸プロピレン42.5重量部と、LiPF₆ 15重量部とからなる溶媒30重量部に、作製した共重合体粉末10重量部と、混合溶剤である炭酸ジメチル60重量部とを混合溶解させ、塗布溶液を作製した。

【0069】

その際、実施例1では、重量平均分子量が約70万、約40万、約5万の各共重合体粉末を重量比で8:1:1の割合で配合して用い、実施例2では、重量平均分子量が約70万、約40万、約10万の各共重合体粉末を重量比で8:1:1の割合で配合して用い、実施例3では、重量平均分子量が約70万、約40万、約15万の各共重合体粉末を重量比で8:1:1の割合で配合して用い、実施例4では、重量平均分子量が約70万、約40万、約20万の各共重合体粉末を重量比で8:1:1の割合で配合して用い、実施例5では、重量平均分子量が約70万、約40万、約25万の各共重合体粉末を重量比で8:1:1の割合で配合して用い、実施例6では、重量平均分子量が約70万、約5万の各共重合体粉末を重量比で9:1の割合で配合して用いた。また、比較例1では、重量平均分子量が約70万、約40万、約30万の各共重合体粉末を重量比で8:1:1の割合で配合して用い、比較例2では重量平均分子量が約70万、約40万、約35万の各共重合体粉末を重量比で8:1:1の割合で配合して用い、比較例3では、重量平均分子量が約70万、約40万の各共重合体粉末を重量比で9:1の割合で配合して用い、比較例4では、重量平均分子量が約40万、約5万の各共重合体粉末を重量比で9:1の割合で配合して用い、比較例5では、重量平均分子量が約20万の共重合体粉末を用いた。

20

30

【0070】

次いで、正極集電体21Aに正極リード線11を取り付けると共に、正極活物質層21Bの上に作製した塗布溶液を均一に塗布し含浸させたのち、常温で8時間放置し、炭酸ジメチルを揮発させて電解質24を形成した。また、負極集電体22Aに負極リード線12を取り付けると共に、負極活物質層22Bの上に作製した塗布溶液を均一に塗布し含浸させたのち、常温で8時間放置し、炭酸ジメチルを揮発させて電解質24を形成した。電解質24の厚みは、正極21上および負極22上合わせて25μmとした。なお、電解質24の厚みは、正極21および負極22を電解質24を介して接合させたときのそれらの距離とした。

40

【0071】

次いで、正極21、負極22を積層したのち、長手方向に巻き回して圧着し、長径34mmの電池素子20を作製した。そののち、電池素子20をポリプロピレン、アルミニウムおよびナイロンの3層構造のラミネートフィルムよりなる外装部材30の内部に収容し、真空封入した。以上の工程により、図1および図2に示した二次電池を得た。

【0072】

作製した実施例1~6および比較例1~5の二次電池について、電解質24の剥離強度を測定すると共に、充放電サイクル特性、ショート発生率、負荷特性および低温特性を評価した。その結果を表1に示す。

【0073】

50

【表 1】

	高分子化合物 の重量平均 分子量	剥離 強度	サイクル特性 (%)	ショート発生率 (個/100 個中)	負荷特性 (%)			低温特性 (%)		
					1C	2C	3C	0℃	-10℃	-20℃
実施例 1	約 70 万 約 40 万 約 5 万	○	95	0	99	99	99	91	78	60
実施例 2	約 70 万 約 40 万 約 10 万	○	95	0	99	99	99	91	78	60
実施例 3	約 70 万 約 40 万 約 15 万	○	95	0	99	99	99	91	78	60
実施例 4	約 70 万 約 40 万 約 20 万	○	90	0	99	95	93	87	75	55
実施例 5	約 70 万 約 40 万 約 25 万	○	87	0	95	90	85	82	70	50
実施例 6	約 70 万 約 5 万	○	95	0	99	99	99	91	78	60
比較例 1	約 70 万 約 40 万 約 30 万	○	83	0	91	82	80	77	65	45
比較例 2	約 70 万 約 40 万 約 35 万	○	79	0	83	80	72	72	60	40
比較例 3	約 70 万 約 40 万	○	75	0	70	50	65	69	56	38
比較例 4	約 40 万 約 5 万	△	60	40	52	45	40	50	40	25
比較例 5	約 20 万	×	30	80	45	25	10	40	28	15

【 0 0 7 4 】

剥離強度は、図 3 に示したように、本実施の形態の正極 2 1 に本実施の形態の電解質 2 4 を形成し、電解質 2 4 を矢印方向（180°方向）に 500 g の荷重で 10 cm / 秒程度の速さで引っ張ることにより評価した。この手法により、正極活物質層 2 1 B の端部位置において電解質 2 4 が破断された場合を ○、破断はしないが、電解質 2 4 と正極活物質層 2 1 B とが界面から完全に剥離しない場合を △、電解質 2 4 と正極活物質層 2 1 B とが界面から剥離した場合を × とした。

【 0 0 7 5 】

また、充放電サイクル特性は、2.3 で電流値を 1 C とし、定電流定電圧充電を上限 4.2 V まで行い、次いで理論容量の 2 時間率放電（0.5 C）の定電流放電を終止電圧 3.2 V まで行うという充放電を 500 サイクル行い、（500 サイクル目の放電容量） / （1 サイクル目の放電容量）× 100 として求めた。

【 0 0 7 6 】

更に、ショート発生率は、上述した条件で 500 サイクル充放電を行い、500 サイクル充放電後にショートが発生した数により評価した。なお、測定数は 100 個とした。

【0077】

加えて、負荷特性は、23 で、電流値を1Cとし、定電流定電圧充電を電流上限4.2Vまで行い、次いで理論容量の1時間率放電(1C)、1/2時間率放電(2C)、1/3時間率放電(3C)の定電流放電を終止電圧3.2Vで行い、この充放電により求められる平均電圧から各時間率放電での出力を1/5Cに対する百分率として算出した。

【0078】

更にまた、低温特性は、0、-10、-20の各温度において、電流値を1Cとし、定電流定電圧充電を上限4.2Vまで行い、理論容量の2時間率放電(1/2C)の定電流放電を終止電圧3.2Vまで行い、この充放電により求められる平均電圧から、各温度での2時間率放電での出力を常温での放電に対する百分率として算出した。

10

【0079】

表1から明らかなように、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とを用いた実施例1~6によれば、第1の高分子化合物と第3の高分子化合物とを用いた比較例1~3、第2の高分子化合物と第3の高分子化合物とを用いた比較例4および第2の高分子化合物のみを用いた比較例5に比べて、充放電サイクル特性、負荷特性および低温特性について高い値を得られた。また、実施例1~6では、剥離強度が強く、また、ショートも見られなかった。これに対して比較例4,5では剥離強度も弱く、ショートも発生した。

【0080】

すなわち、電解質24が、第1の高分子化合物と第2の高分子化合物とを含むようにすれば、剥離強度、充放電サイクル特性を向上できるだけでなく、ショートの発生も抑制でき、負荷特性および低温特性についても向上させることができることが分かった。

20

【0081】

以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は実施の形態および実施例に限定されず、種々の変形が可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、高分子化合物について具体的に例を挙げて説明したが、他の高分子化合物を用いるようにしてもよい。他の高分子化合物としては、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとクロロトリフルオロエチレンとの重合体、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシドあるいはポリメチルメタクリレートなどが挙げられる。

【0082】

また、上記実施の形態および実施例では、正極21および負極22を積層し巻回するようにしたが、正極および負極を積層したのちつづら状に折り畳んだり、正極と負極とを順に複数層積層するようにしてもよい。また、いわゆる円筒型、角型、コイン型、ボタン型などの他の形状にしてもよく、寸法についても大型、薄型など特に限定されるものではない。更に、本発明は、二次電池に限らず、一次電池についても適用することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】本発明の一実施の形態に係る二次電池を分解して表す斜視図である。

【図2】図1に示した電池素子のII-II線に沿った断面図である。

【図3】本発明の実施例で用いた剥離強度を測定するための試験方法を表す断面図である。

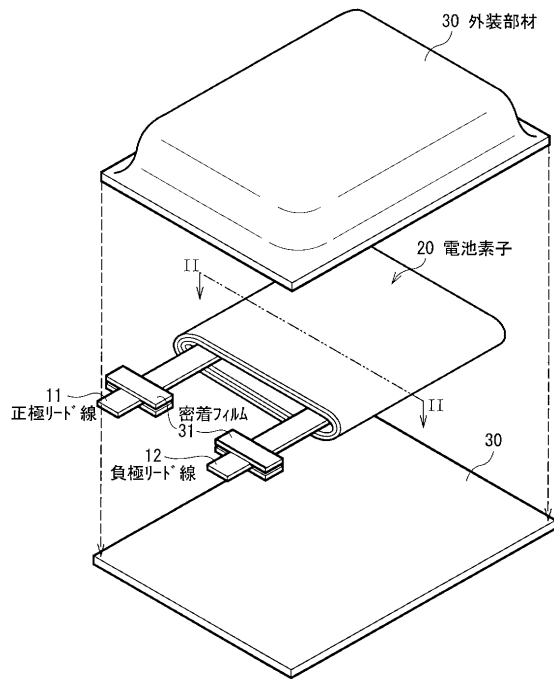
40

【符号の説明】

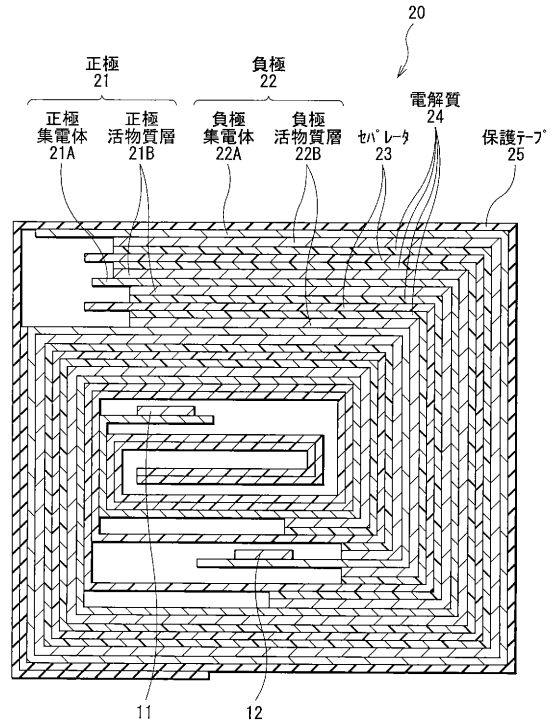
【0084】

11...正極リード線、12...負極リード線、20...電池素子、21...正極、21A...正極集電体、21B...正極活物質層、22...負極、22A...負極集電体、22B...負極活物質層、23...セパレータ、24...電解質、25...保護テープ、30...外装部材、31...密着フィルム。

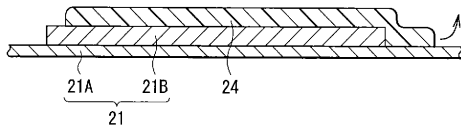
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 1 1 - 3 1 2 5 3 6 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 1 5 1 6 3 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 0 1 7 1 2 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 0 1 M 1 0 / 4 0
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2