

(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2023-28475
(P2023-28475A)

(43)公開日 令和5年3月3日(2023.3.3)

(51)Int.Cl.
H 0 1 M 4/13 (2010.01)
H 0 1 M 4/62 (2006.01)

F I
H 0 1 M 4/13
H 0 1 M 4/62

テーマコード(参考)
5 H 0 5 0

Z

		審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)	
(21)出願番号	特願2021-134196(P2021-134196)	(71)出願人	000004547 日本特殊陶業株式会社 愛知県名古屋市東区東桜一丁目1番1号
(22)出願日	令和3年8月19日(2021.8.19)	(74)代理人	110000534 弁理士法人真明センチュリー
		(72)発明者	打田 真人 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
		(72)発明者	宮本 卓 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
		(72)発明者	近藤 彩子 愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊陶業株式会社内
		最終頁に続く	

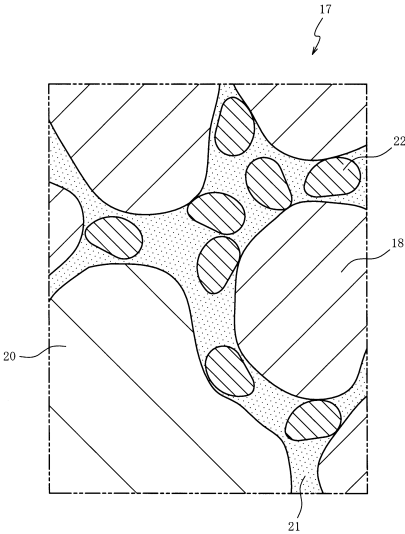
(54)【発明の名称】蓄電デバイス用負極

(57)【要約】

【課題】蓄電デバイスの安全性を向上できる蓄電デバイス用負極を提供する。

【解決手段】蓄電デバイス用負極は、固体電解質および活物質を含む活物質層を有し、充電後の活物質層の、示差走査熱量分析における400℃以下の発熱ピークは2W/g以下である。活物質層は、さらに粒状のポリマーを含んでも良い。ポリマーは例えばシリコンであり、ポリマーの表面にシリコンレジンを含んでも良い。蓄電デバイス用負極は、さらにイオン液体を含んでも良い。

【選択図】図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体電解質および活物質を含む活物質層を有する蓄電デバイス用負極であって、充電後の前記活物質層の、示差走査熱量分析における 400℃以下の発熱ピークは 2 W/g 以下である負極。

【請求項 2】

前記活物質層は、粒状のポリマーをさらに含む請求項 1 記載の負極。

【請求項 3】

前記ポリマーはシリコンである請求項 2 記載の負極。

【請求項 4】

前記ポリマーは、表面にシリコンレジンを含む請求項 3 記載の負極。

【請求項 5】

前記活物質層は、イオン液体をさらに含む請求項 1 から 4 のいずれかに記載の負極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は蓄電デバイス用負極に関する。

【背景技術】

【0002】

安全性に着目した蓄電デバイスに係る先行技術として、負極活物質層の示差走査熱量分析において 200℃以下で発熱ピークがない非水電解質二次電池が特許文献 1 に開示されている。先行技術は、200℃以下の温度範囲において負極活物質層の発熱を防ぎ、蓄電デバイスの安全性を確保する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2006-4822 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

蓄電デバイスは、200℃を超えるさらに高い温度における安全性が求められている。

【0005】

本発明はこの要求に応えるためになされたものであり、蓄電デバイスの安全性を向上できる蓄電デバイス用負極を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

この目的を達成するために本発明の蓄電デバイス用負極は、固体電解質および活物質を含む活物質層を有し、充電後の活物質層の、示差走査熱量分析における 400℃以下の発熱ピークは 2 W/g 以下である。

【発明の効果】

【0007】

本発明の蓄電デバイス用負極によれば、400℃以下の温度範囲における発熱量を低減できるので、蓄電デバイスの安全性を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図 1】一実施の形態における蓄電デバイスの断面図である。

【図 2】図 1 の I-I で示す部分を拡大した活物質層の部分断面図である。

【図 3】(a) はポリマーの断面図であり、(b) は別のポリマーの断面図である。

【図 4】(a) は積層体を含む評価用セルの断面図であり、(b) は積層体の断面図である。

10

20

30

40

50

【図5】示差走査熱量分析の一例である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

以下、本発明の好ましい実施の形態について添付図面を参照して説明する。図1は一実施の形態における蓄電デバイス10の模式的な断面図である。本実施形態における蓄電デバイス10は、発電要素が固体で構成されたりチウムイオン固体電池である。発電要素が固体で構成されているとは、発電要素の骨格が固体で構成されていることを意味し、例えば骨格中に液体が含浸した形態を排除するものではない。

【0010】

図1に示すように蓄電デバイス10は、順に正極11、電解質層14及び蓄電デバイス用負極15（以下「負極15」と称す）を含む。正極11、電解質層14及び負極15はケース（図示せず）に収容されている。電解質層14は固体電解質18（後述する）を含む。

10

【0011】

正極11は集電層12と活物質層13とが重ね合わされている。集電層12は導電性を有する部材である。集電層12の材料はNi, Ti, Fe及びAlから選ばれる金属、これらの2種以上の元素を含む合金やステンレス鋼、炭素材料が例示される。

【0012】

活物質層13は固体電解質18（後述する）及び活物質19を含む。活物質層13の抵抗を低くするために、活物質層13に導電助剤が含まれていても良い。導電助剤は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、Ni、Pt及びAgが例示される。

20

【0013】

活物質19は、遷移金属を有する金属酸化物が例示される。遷移金属を有する金属酸化物は、Mn, Co, Ni, Fe, Cr及びVの中から選択される1種以上の元素とLiとを含む酸化物が例示される。遷移金属を有する金属酸化物は、 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiNiVO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$ 及び LiFePO_4 が例示される。

【0014】

活物質19と固体電解質18との反応の抑制を目的として、活物質19の表面に被覆層を設けることができる。被覆層は、 Al_2O_3 , ZrO_2 , LiNbO_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiTaO_3 , LiNbO_3 , LiAlO_2 , Li_2ZrO_3 , Li_2WO_4 , Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_3PO_4 及び Li_2MoO_4 が例示される。

30

【0015】

負極15は集電層16と活物質層17とが重ね合わされている。集電層16は導電性を有する部材である。集電層16の材料はNi, Ti, Fe, Cu及びSiから選ばれる金属、これらの元素の2種以上を含む合金やステンレス鋼、炭素材料が例示される。

【0016】

活物質層17は固体電解質18及び活物質20を含む。活物質層17の抵抗を低くするために、活物質層17に導電助剤が含まれていても良い。導電助剤は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、Ni、Pt及びAgが例示される。

40

【0017】

図2は、図1のIIで示す部分を拡大した活物質層17（負極15）の部分断面図である。活物質層17は固体電解質18と、活物質20と、電解質塩が溶解したイオン液体21と、イオン液体21に分散した粒状のポリマー22と、を含む。

【0018】

固体電解質18はキャリアイオンを伝導する固体材料である。キャリアイオンは、 Li^+ , Na^+ 等が例示される。以下、 Li^+ をキャリアイオンとする固体電解質18について

50

説明する。固体電解質18は、酸化物系、硫化物系、水素化物系および有機系から選ばれる1種以上を含む。酸化物系の固体電解質18は、大気に暴露された際に有毒ガスの発生がないので好ましい。固体電解質18は、例えば酸化物の表面に水素化物が結合した複合体であっても良い。

【0019】

酸化物系の固体電解質18は、NASICON型構造を有する酸化物、ペロブスカイト構造を有する酸化物、ガーネット型構造を有する酸化物が例示される。NASICON型構造を有する酸化物は、Li, M (MはTi, Zr及びGeから選ばれる1種以上の元素) 及びPを少なくとも含む酸化物、例えば $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{Li}(\text{Al}, \text{Ge})_2(\text{PO}_4)_3$ が挙げられる。ペロブスカイト構造を有する酸化物は、Li, Ti及びLaを少なくとも含む酸化物、例えば $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ が挙げられる。

10

【0020】

ガーネット型構造の酸化物の基本組成は $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M=Nb, Ta) である。ガーネット型構造の酸化物からなる固体電解質18は、Li, La, Zr及びOを含むものが好ましい。固体電解質18は、基本組成の5価のMカチオンを4価のカチオンに置換した $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が例示される。

【0021】

固体電解質18は、Li, La及びZr以外に、Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Ga, Sr, Y, Nb, Sn, Sb, Ba, Hf, Ta, W, Bi, Rb及びランタノイド (Laは除く) からなる群より選択される少なくとも1種の元素を含むことができる。例えば $\text{Li}_6\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{Al}_{0.2}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Ta}_{0.25}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Ga}_{0.25}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Te}_{0.25}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.9}\text{La}_3\text{Zr}_{1.675}\text{Ta}_{0.289}\text{Bi}_{0.036}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.46}\text{Ga}_{0.23}\text{La}_3\text{Zr}_{1.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.8}\text{La}_{2.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{7.05}\text{La}_{3.00}\text{Zr}_{1.95}\text{Gd}_{0.05}\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{6.20}\text{Ba}_{0.30}\text{La}_{2.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ が挙げられる。

20

30

【0022】

固体電解質18は、特にMg及び元素A (AはCa, Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種の元素) の少なくとも一方を含み、各元素のモル比が以下の(1) から(3)を全て満たすもの、又は、Mg及び元素Aの両方を含み、各元素のモル比が以下の(4) から(6)を全て満たすものが好適である。元素Aは、固体電解質18のイオン伝導率を高くするため、Srが好ましい。

$$(1) 1.33 \leq \text{Li} / (\text{La} + \text{A}) \leq 3$$

$$(2) 0 \leq \text{Mg} / (\text{La} + \text{A}) \leq 0.5$$

$$(3) 0 \leq \text{A} / (\text{La} + \text{A}) \leq 0.67$$

$$(4) 2.0 \leq \text{Li} / (\text{La} + \text{A}) \leq 2.5$$

$$(5) 0.01 \leq \text{Mg} / (\text{La} + \text{A}) \leq 0.14$$

$$(6) 0.04 \leq \text{A} / (\text{La} + \text{A}) \leq 0.17。$$

40

【0023】

硫化物系の固体電解質18は、結晶性のチオリシコン型、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 型、アルジロナイト型、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 型、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ に代表されるガラスやガラスセラミック系が例示される。水素化物系の固体電解質18は、 LiBH_4 とリチウムハライド化合物 (LiI, LiBr, LiCl) 及びリチウムアミド (LiNH_2) との固溶体が例示される。有機系の固体電解質18は、ポリエチレンオキシサイド、ポリプロピレンオキシサイド、ポリアクリルニトリルが例示される。

【0024】

50

活物質20は、Li、Li-Al合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、黒鉛、In、Si、Sn、Si-Li合金、Sn-Li合金、及び、Siを含む酸化物が例示される。Siを含む酸化物は SiO_x ($x > 0$) が好ましい。特に SiO_x ($0 < x < 2$) は放電容量が大きく、充放電サイクル性能が良好なので好適である。

【0025】

イオン液体21は電解質塩が溶解している。電解質塩は、正極11と負極15との間でキャリアイオンの授受を行うために用いられる化合物である。電解質塩のアニオンは、ハロゲン化物イオン (I^- 、 Cl^- 、 Br^- 等)、 SCN^- 、 BF_4^- 、 $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$ 、 $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{O}^-$ 、 $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2^-$ が例示される。

10

【0026】

$\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ を略称で $[\text{FSI}]^-$ ：ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンと呼び、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ を略称で $[\text{TFSI}]^-$ ：ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオンと呼び、 $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2^-$ を略称で $[\text{BOB}]^-$ ：ビスオキサレートボラートアニオンと呼び、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3^-$ を略称で $[\text{f3C}]^-$ ：トリス(フルオロスルホニル)カルボアニオンと呼ぶ場合がある。

【0027】

キャリアイオンが Li^+ の場合、電解質塩は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{Li}[\text{FSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{TFSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{f3C}]$ 、 $\text{Li}[\text{BOB}]$ 、 LiClO_4 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_2\text{O}$ 、 LiCF_3COO 、 LiRCOO (Rは炭素数1-4のアルキル基、フェニル基又はナフチル基) からなる群より選ばれる少なくとも1種が例示される。

20

【0028】

イオン液体21はカチオン及びアニオンからなる化合物であり、常温常圧で液体である。イオン液体21は、アンモニウム、イミダゾリウム、ピロリジニウム及びピペリジニウムからなる群から選ばれる1種以上をカチオン成分とするものが好適である。

30

【0029】

イオン液体21のアニオン成分は特に限定されない。アニオン成分は BF_4^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 等の無機アニオン、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 CH_3SO_3^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2^-$ 等の有機アニオンが例示される。イオン液体21のアニオン成分が、電解質塩のアニオン成分と同じであると、イオン液体21に含まれるキャリアイオンとアニオンとの配位(相互作用)が制御し易くなるので好ましい。イオン伝導性を確保するため、イオン液体21の塩濃度は、例えば0.5-5 mol/dm³である。

【0030】

イオン液体21は、N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム ビス(フルオロスルホニル)イミド(DEME-FSI)、N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(DEME-TFSI)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(フルオロスルホニル)イミド(EMI-FSI)、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(EMI-TFSI)、N-ブチル-N-メチルピペリジニウム ビス(フルオロスルホニル)イミド、N-メチル-N-プロピルピペリジニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム ビス(フルオロスルホニル)イミド(P13-FSI)、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(P13-TFSI)が例示される。

40

【0031】

50

活物質層 17 において、固体電解質 18、活物質 20 及びイオン液体 21 の合計量に対するイオン液体 21 の含有量（体積％）は、50 体積％以下（0 体積％は含む）が好適である。イオン液体 21 の染み出しの発生を低減するためである。

【0032】

イオン液体 21 の含有量（体積％）は、活物質層 17 を凍結させ、又は、4 官能性のエポキシ系樹脂などに活物質層 17 を埋め込み固めた後、活物質層 17 の断面（研磨面や集束イオンビーム（FIB）を照射して得られた面）から無作為に選択した 5000 倍の視野を対象に、エネルギー分散型 X 線分光器（EDS）が搭載された走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて分析し、求める。分析は元素の分布を特定したり反射電子像のコントラストを画像解析したりして、固体電解質 18、活物質 20 及びイオン液体 21 の面積を特定し、活物質層 17 の断面における面積の割合を活物質層 17 における体積の割合とみなしてイオン液体 21 の含有量（体積％）を得る。

10

【0033】

ポリマー 22 は、イオン液体 21 に分散する粒状の化合物（重合体）である。ポリマー 22 の材料は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリスチレン、ポリアミド、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリロニトリル、ポリカーボネート、シリコンが例示される。ポリマー 22 の材料は、イオン液体 21 に溶解しないものが選択される。

【0034】

負極 15 の活物質層 17 は、固体電解質 18 と活物質 20 との間にポリマー 22 が介在するので、ポリマー 22 が無い場合に比べ、固体電解質 18 と活物質 20 とが直接に接する面積を小さくできる。これにより固体電解質 18 と活物質 20 との反応に伴う発熱量を低減できるので、固体電解質 18 と活物質 20 との間の反応が原因となって異常発熱する熱暴走リスクを低減できる。よって蓄電デバイス 10 の安全性を向上できる。

20

【0035】

活物質 20 へのリチウムイオンの挿入・脱離によりエネルギー貯蔵を行う蓄電デバイス 10 では、充放電に伴い活物質 20 の体積が変化する。ポリマー 22 が、固体電解質 18 と活物質 20 との間に存在するので、充放電に伴う活物質 20 の体積変化をポリマー 22 が緩衝し、活物質 20 の破損等を低減し、活物質層 17 の構造を維持できる。よって充放電サイクル性能を確保できる。

30

【0036】

特に Si や Sn が活物質 20 に含まれると蓄電デバイス 10 の放電容量を大きくできるが、その反面、充放電時の活物質 20 の体積変化が大きいので、活物質 20 の破損等のリスクが増す。しかし、活物質層 17 に含まれるポリマー 22 によって活物質 20 の体積変化を緩衝し、活物質 20 の破損等のリスクを低減できる。

【0037】

電解質塩が溶解したイオン液体 21 及び固体電解質 18 が活物質層 17 に含まれるので、活物質層 17 のイオン伝導性が向上する。例えば酸化物系の固体電解質 18 は一般に粒界抵抗が大きいので、固体電解質 18 と固体電解質 18 との間にイオン液体 21 が介在することにより、固体電解質 18 の粒界抵抗を低減できる。

40

【0038】

固体電解質 18 や活物質 20 の周囲に存在するイオン液体 21 の中にポリマー 22 が散在するので、固体電解質 18 と固体電解質 18 との間の空隙、固体電解質 18 と活物質 20 との間の空隙、及び、活物質 20 と活物質 20 との間の空隙の一部をポリマー 22 が埋める。これにより固体電解質 18、活物質 20、イオン液体 21 及びポリマー 22 を含む組織が空隙を形成し難くなるので、固体電解質 18 及び活物質 20 がイオン液体 21 に接触する面積が小さくならないようにできる。よって活物質層 17 のイオン伝導性を確保できる。

【0039】

活物質層 17 の中の空隙の一部をポリマー 22 が埋めるので、活物質層 17 に存在するイ

50

オン液体 21 が移動し難くなる。イオン液体 21 が移動し難いので、活物質層 17 に外力が加わったり活物質層 17 の周囲の温度が上がったりしても、活物質層 17 の中にイオン液体 21 の量が少ない部分が生じたり、イオン液体 21 が漏れ出したりしないようにできる。固体電解質 18 及び活物質 20 とイオン液体 21 との接触面積が小さくならないようにできるので、活物質層 17 の内部抵抗が上昇しないようにできる。

【0040】

図 3 (a) はポリマー 22 の断面図であり、図 3 (b) は別のポリマー 22 の断面図である。「ポリマー 22 が粒状である」とは、断面が球に近いポリマー 22 が多いことをいう。ポリマー 22 が球状であることを確認するには、まず、負極 15 (図 1 参照) と電解質層 14 との間の界面に垂直な活物質層 17 の断面に現出するポリマー 22 を含む画像を、SEM を使って取得する。画像を取得する範囲は、SEM で観察している物体上の縦 $100\mu\text{m}$ 横 $100\mu\text{m}$ の方形の範囲とする。

【0041】

活物質層 17 の厚さが $100\mu\text{m}$ 未満であって、縦 $100\mu\text{m}$ 横 $100\mu\text{m}$ の方形の範囲を活物質層 17 上に設定できない場合には、画像を取得する範囲の短辺を物体の厚さ方向に最大に設定し、面積が $10000\mu\text{m}^2$ になるように、物体の界面に沿って長辺を設定する。これにより物体上の $10000\mu\text{m}^2$ の範囲の画像を取得する。

【0042】

断面の画像を取得した後、図 3 (a) 及び図 3 (b) に示すように、画像処理によってポリマー 22 の外形 23 に外側から接する円のうち面積が最も小さい円 24 と、外形 23 に内側から接する円のうち面積が最も大きい円 25 と、をポリマー 22 ごとに求める。円 24 の直径 D_o と円 25 の直径 D_i とを求め、画像の中の $(D_o - D_i) / 2 < D_i$ の条件を満たすポリマー 22 の数が、画像の中のポリマー 22 の総数の 80% 以上の場合に、断面が球に近いポリマー 22 が多いといえるので、ポリマー 22 が球状であるという。

【0043】

ポリマー 22 の特定は、フーリエ変換赤外分光法 (FTIR) や顕微鏡と FTIR とを組み合わせた顕微赤外分光法による分析で行うことができる。または物体からポリマー 22 を取り出して分析しても良い。核磁気共鳴装置 (NMR) を使って分析しても良い。

【0044】

ポリマー 22 の粒子径は、断面に現出するポリマー 22 の画像解析により求めた、ポリマー 22 の粒子ごとの面積に相当する面積をもつ円の直径 (円相当径) のことをいう。固体電解質 18 の粒子径は、断面に現出する固体電解質 18 の画像解析により求めた固体電解質 18 の円相当径のことをいう。活物質 20 の粒子径は、断面に現出する活物質 20 の画像解析により求めた活物質 20 の円相当径のことをいう。ポリマー 22 の粒子径の最大値は、固体電解質 18 の粒子径の最大値よりも小さく、活物質 20 の粒子径の最大値よりも小さい。これによりイオン液体 21 の移動を低減するポリマー 22 の働きをさらに良くすることができる。

【0045】

ポリマー 22 の材料はシリコンが好適である。耐熱性や化学的安定性に優れ、電位窓が広いからである。シリコンは、シロキサン結合 ($\text{Si}-\text{O}$) に有機基が結合した $-\text{Si}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{O}-$ を骨格とする有機ケイ素化合物のポリマーオルガノポリシロキサンの総称である。有機基 R^1R^2 は、それぞれメチル基、ビニル基、フェニル基、アルコキシ基、ヒドロキシル基などの官能基が例示される。シリコンは構造や性質によってシリコンゴム、シリコンレジンに分類される。

【0046】

シリコンゴムは、有機基を多く含み、ゴム弾性を有する特徴をもち、代表的なものとしてジメチルポリシロキサンを架橋した構造をもつものがある。シリコンゴムは、 -50°C から 250°C の範囲でゴム弾性を示す。直鎖状のジメチルポリシロキサンを架橋した構造は、 $-(\text{R}^3_2\text{SiO})_n-$ で示す線状ポリオルガノシロキサンのブロックが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0047】

R³は、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、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基等のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基などから選択される、一種または二種以上の炭素原子数1－20からなる一価の有機基あるいはこれらの炭素原子に結合した水素原子の一部をハロゲン原子で置換した一価有機基などから選択される。表面の平滑性を確保するため、aは5－5000好ましくは10－1000が例示される。

【0048】

シリコーンレジン¹⁰は、R³SiO_{3/2}やR³₂SiO_{2/2}を構成単位とする3次元網目構造部を多くもつ。R³は上記の有機基である。シリコーンレジン¹⁰は、とりわけ耐熱性に優れ、多くの溶媒に膨潤しない性質をもつ。

【0049】

ポリマー22は、全体がシリコーンゴムからなるもの、全体がシリコーンレジンからなるもの、シリコーンゴムとシリコーンレジンとの複合体が例示される。複合体は、シリコーンゴムの表面がシリコーンレジンで覆われているものが例示される。ポリマー22は、表面にシリコーンレジン²⁰を有するものが好ましい。表面にシリコーンゴムを有するポリマーに比べて分散性が良く、さらに電位窓が広がるからである。表面にシリコーンレジン²⁰を有するポリマー22は、全体がシリコーンレジンからなるもの、シリコーンゴムの表面がシリコーンレジンで覆われているものが挙げられる。シリコーンゴムの表面がシリコーンレジンで覆われた複合体は、シリコーンゴムが弾性を示すので、より好ましい。

【0050】

活物質層17にバインダーが含まれていても良い。バインダーは固体電解質18や活物質20を結着する。バインダーとイオン液体21とが分離して存在しても良いし、バインダーとイオン液体21とが混在しゲル状になっていても良い。バインダーは特に制限がないが、イオン液体21の電位窓よりも電位窓が広いものが好ましい。バインダーはポリフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体が例示される。バインダーを溶かす溶媒が活物質層17に含まれていても良い。溶媒は炭酸エステル、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタンが例示される。

【0051】

バインダーが含まれる場合、ポリマー22は、バインダーに対して5－30vol%の割合で混ざっているのが好ましい。ポリマー22がバインダーの結着性を妨げないようにすると共に、活物質層17の弾性を確保するためである。バインダーの含有量（体積%）は、活物質層17の断面の面積に占めるバインダーの面積の割合から特定できる。バインダーの面積は、SEM-EDSによる分析の画像解析から求めることができる。

【0052】

蓄電デバイス10は、例えば以下のように製造される。電解質塩を溶解したイオン液体21と固体電解質18とを混合したものに、バインダーを溶解した溶液を混合し、スラリーを作る。テープ成形後、乾燥して電解質層14のためのグリーンシート（電解質シート）を得る。

【0053】

電解質塩を溶解したイオン液体21と固体電解質18とを混合したものに活物質19を混合し、さらにバインダーを溶解した溶液とポリマー22とを混合し、スラリーを作る。集電層12の上にテープ成形後、乾燥して正極11のためのグリーンシート（正極シート）を得る。

【0054】

電解質塩を溶解したイオン液体21と固体電解質18とを混合したものに活物質20を混合し、さらにバインダーを溶解した溶液とポリマー22とを混合し、スラリーを作る。集電層16の上にテープ成形後、乾燥して負極15のためのグリーンシート（負極シート）を得る。

10

20

30

40

50

【0055】

電解質シート、正極シート及び負極シートをそれぞれ所定の形に裁断した後、正極シート、電解質シート、負極シートの順に重ね、互いに圧着して一体化する。集電層12、16にそれぞれ端子（図示せず）を接続しケース（図示せず）に封入して、順に正極11、電解質層14及び負極15を含む蓄電デバイス10が得られる。蓄電デバイス10は、正極11、電解質層14及び負極15に含まれるポリマー22がイオン液体21の移動を低減するので、内部抵抗の上昇を低減できる。

【実施例】

【0056】

本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0057】

（評価用セル）

図4（a）は積層体31を含む評価用セル30の断面図である。評価用セル30は、活物質層17の示差走査熱量分析の準備のためのセルである。積層体31は円板状の非対称セルである。積層体31は、積層体31の外周に絶縁管33が配置された状態で、ステンレス鋼製の円柱状の導体32、34によって厚さ方向に一軸加圧されている。

【0058】

図4（b）は積層体31の断面図である。積層体31は、電解質層14の片面に、集電層16と活物質層17とを重ねた負極15が配置されている。積層体31は、電解質層14のもう片面に、順にIn箔35、Li箔36、Cu箔37が配置されている。Cu箔37は導電性炭素で覆われている。

【0059】

（固体電解質の調製）

$\text{Li}_{6.95}\text{Mg}_{0.15}\text{La}_{2.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Zr}_{2.0}\text{O}_{12}$ となるように、 Li_2CO_3 、 MgO 、 $\text{La}(\text{OH})_3$ 、 SrCO_3 、 ZrO_2 を秤量した。 Li_2CO_3 は、焼成時のLiの揮発を考慮し、元素換算で15mol%程度過剰にした。秤量した原料およびエタノールをジルコニア製ボールと共にナイロン製ポットに投入し、ボールミルで15時間粉碎混合した。ポットから取り出したスラリーを乾燥後、MgO製の板の上で仮焼成（900℃で1時間）した。仮焼成後の粉末およびエタノールをナイロン製ポットに投入し、ボールミルで15時間粉碎混合した。

【0060】

ポットから取り出したスラリーを乾燥後、直径12mmの金型に投入し、プレス成形により厚さが1.5mm程度の成形体を得た。冷間静水等方圧プレス機（CIP）を用いて1.5t/cm²の静水圧をさらに成形体に加えた。成形体と同じ組成の仮焼粉末で成形体を覆い、還元雰囲気において焼成（1100℃で4時間）し、固体電解質の焼結体を得た。交流インピーダンス法によって求めた焼結体のリチウムイオン伝導率は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。リチウムイオン伝導率の測定条件は、温度25℃、電圧10mV、周波数7MHz－100mHzとした。Ar雰囲気において焼結体を粉碎し、固体電解質の粉末（以下「LLZ」と称す）を得た。

【0061】

（電解液の調製）

イオン液体N-メチル-N-プロピルピロリジニウム ビス（フルオロスルホニル）イミド（P13-FSI、試薬特級）に、電解質塩 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ を3mol/dm³複合し、電解質塩が溶解したイオン液体（電解液）を得た。

【0062】

（負極の作製）

Ar雰囲気において、活物質20（SiO）と導電助剤（繊維状炭素）とを乳鉢で混合し、これとは別に固体電解質18（LLZ）と電解液とを乳鉢で混合した。これらを乳鉢で混合した後、バインダー（ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体）

10

20

30

40

50

を溶媒（炭酸ジメチル）に溶かした10質量%バインダー溶液とポリマー22（シリコーンレジン）とをさらに加え、混練してスラリーを得た。スラリーに炭酸ジメチルを加えてスラリーの粘度を調整した。割合は、活物質20：導電助剤：固体電解質18：電解液：ポリマー：バインダー＝53.3：0.9：9.8：27.6：1.3：7.1（体積比）であった。

【0063】

集電層16（導電性炭素で覆われたCu箔）にスラリーを塗布した後、90℃で1時間の真空加熱乾燥をして負極シートを得た。負極シートを直径10mmの円形に切り抜き、集電層16と活物質層17とを含む円形の負極15を得た。

【0064】

（評価用セルの作製）

LLZ：電解液＝68：32（体積比）となるように、Ar雰囲気においてLLZと電解液とを乳鉢で混合し、複合粉末を得た。Ar雰囲気において、導体32を配置した絶縁管33（内径10mm）の中に複合粉末75mgを投入した後、絶縁管33の中に導体34を入れ、導体32、34に185MPaの圧力を加えて電解質層14を一軸成形した。絶縁管33から導体34を抜いた後、活物質層17が電解質層14に接するように負極15を絶縁管33の中へ入れた。絶縁管33の中に導体34を入れ、導体32、34に518MPaの圧力を加えて、電解質層14の片面に負極15を配置した。

【0065】

絶縁管33から導体32を抜いた後、絶縁管33の中へIn箔35、Li箔36、Cu箔37の順に入れた。絶縁管33の中に導体32を入れた後、導体32、34に100MPaの圧力を加えて、電解質層14のもう片面にIn箔35、Li箔36及びCu箔37を配置し、積層体31を得た。In箔35及びCu箔37は直径10mmの円形、Li箔36は直径9mmの円形とした。ねじ（図示せず）の軸力で積層体31に導体32、34を押し付けることにより評価用セル30を得た。

【0066】

導体32、34にそれぞれ端子（図示せず）を取り付けた後、Ar雰囲気において、アルミニウムのラミネート袋の外に端子を引き出した状態で、評価用セル30をラミネート袋に封入した。

【0067】

（評価用セルの充電）

25℃の室内で、評価用セル30の端子電圧が $-0.6\text{ V (vs. InLi/Li}^+)$ に達するまで 0.05 mA/cm^2 の定電流で活物質層17を充電した後、端子電圧が $1.0\text{ V (vs. InLi/Li}^+)$ に達するまで 0.05 mA/cm^2 の定電流で活物質層17を放電した。この充放電を2回行った後、端子電圧が $-0.6\text{ V (vs. InLi/Li}^+)$ に達するまで 0.05 mA/cm^2 の定電流で活物質層17を充電した。

【0068】

（試料の採取）

活物質層17が充電された評価用セル30を、Ar雰囲気においてラミネート袋から取り出し、評価用セル30を解体し、絶縁ピンセットを使って電解質層14から負極15を剥がした。Ar雰囲気において、絶縁ピンセットを使って負極15の活物質層17を削り落とし、示差走査熱量分析用のステンレス鋼製の容器に活物質層17の一部を密封した。

【0069】

（示差走査熱量分析）

示差走査熱量計（株式会社リガク、Thermo plus EV02 DSCvesta）に容器をセットした後、Ar雰囲気において5℃/分の速度で25℃から400℃まで昇温して活物質層17の示差走査熱量分析を行った。図5は示差走査熱量分析の一例である。図5に示すように活物質層17は示差走査熱量分析において400℃以下に複数の発熱ピークがみられたが、いずれの発熱ピークも 2 W/g 以下であった。

【0070】

10

20

30

40

50

本実施例では最も大きい発熱ピークは約 0.7 W/g であったが、活物質20と固体電解質18との割合、活物質20の種類、活物質層17に含まれるポリマー22の量などによって、発熱ピークの大きさは変化する。発熱ピークの大きさが変化しても、 400°C 以下の発熱ピークが 2 W/g 以下であれば、その発熱量からみて蓄電デバイス10の安全性を向上できると考えられる。本実施例によれば、 400°C 以下の温度範囲における活物質層17の発熱量を低減できるので、蓄電デバイス10の安全性を向上できることが明らかになった。

【0071】

以上、実施の形態に基づき本発明を説明したが、本発明は上記実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で種々の改良変形が可能であることは容易に推察できるものである。

【0072】

実施形態では、蓄電デバイス10として、集電層12の片面に活物質層13が設けられた正極11、及び、集電層16の片面に活物質層17が設けられた負極15を備えるものを説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。例えば集電層12の両面に活物質層13と活物質層17とをそれぞれ設けた電極層（いわゆるバイポーラ電極）を備える蓄電デバイスに、実施形態における各要素を適用することは当然可能である。バイポーラ電極と電解質層14とを交互に積層しケース（図示せず）に収容すれば、いわゆるバイポーラ構造の蓄電デバイスが得られる。

【0073】

実施形態では、負極15の活物質層17にイオン液体21が含まれる場合について説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。イオン液体21を省略することは当然可能である。

【0074】

実施形態では、活物質層13、17及び電解質層14の全てにポリマー22が含まれる場合について説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。活物質層17以外のポリマー22を省略することは当然可能である。

【0075】

実施形態では、リチウムイオン電池を例示して蓄電デバイス10を説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。他の蓄電デバイスとしては、ナトリウムイオン電池、リチウム硫黄電池、リチウム酸素電池、リチウム空気電池などの他の二次電池、電解コンデンサが挙げられる。

【符号の説明】

【0076】

- 15 蓄電デバイス用負極
- 17 活物質層
- 18 固体電解質
- 20 活物質
- 21 イオン液体
- 22 ポリマー

10

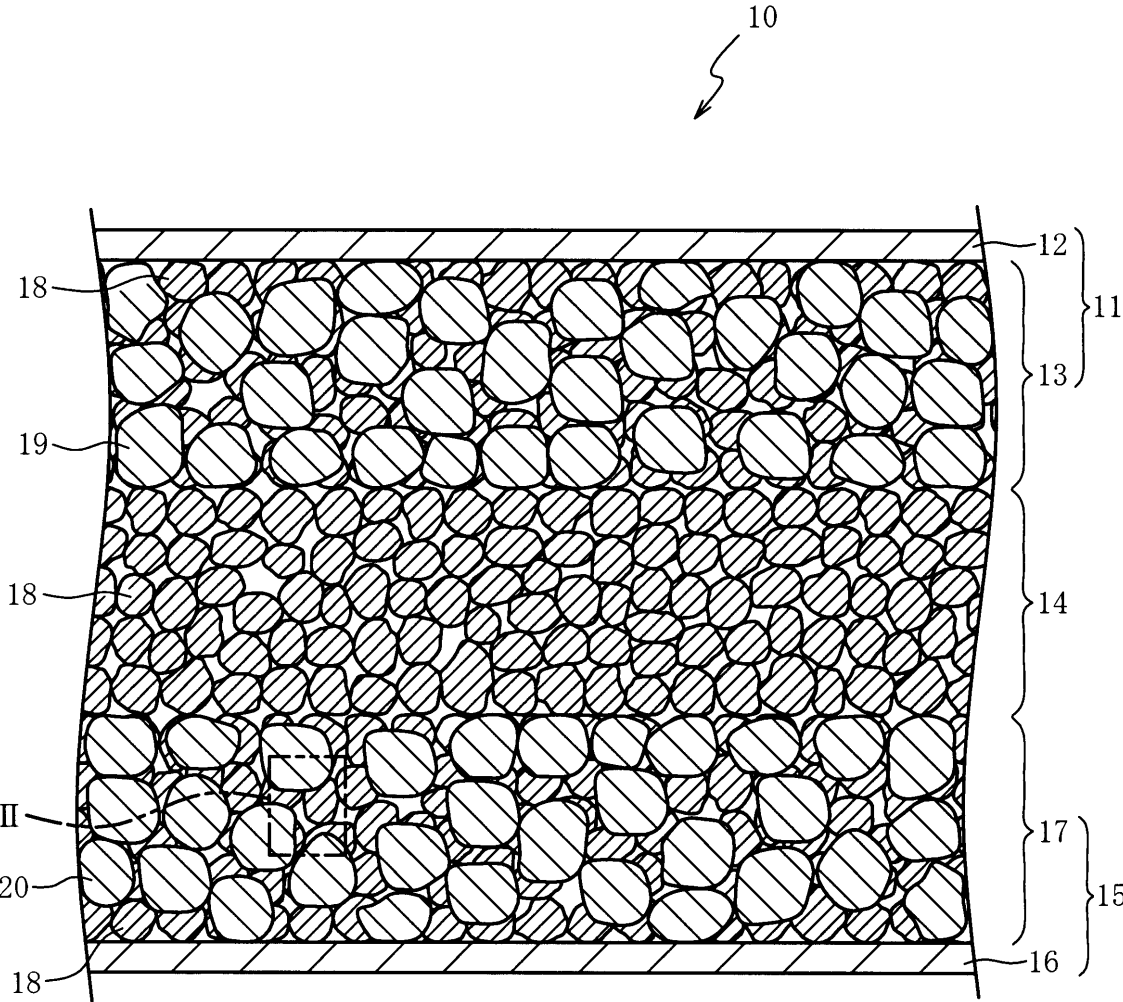
20

30

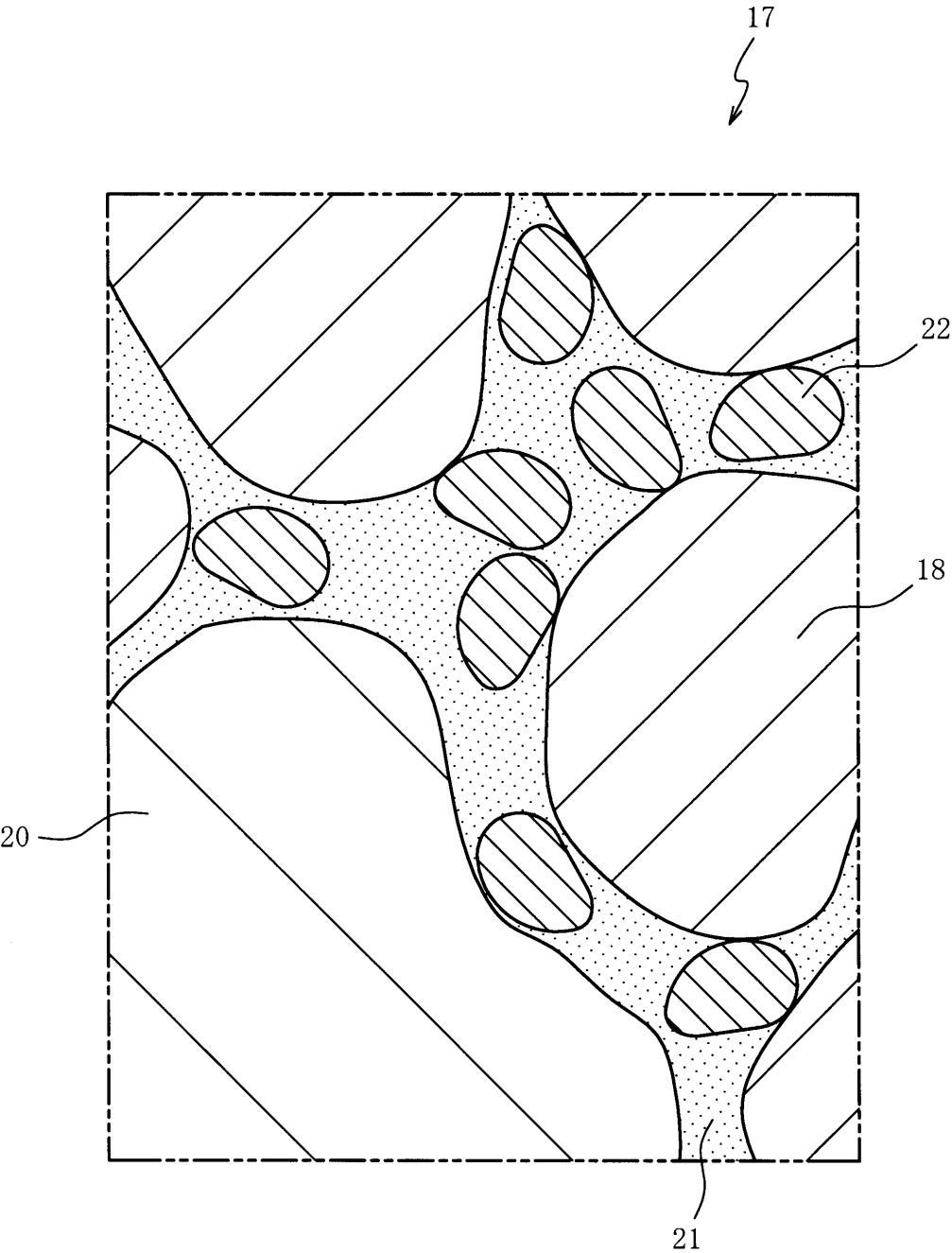
40

50

【図 1】



【図 2】



10

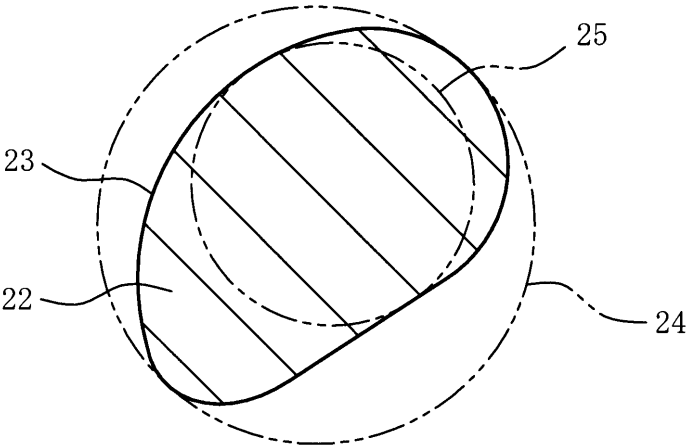
20

30

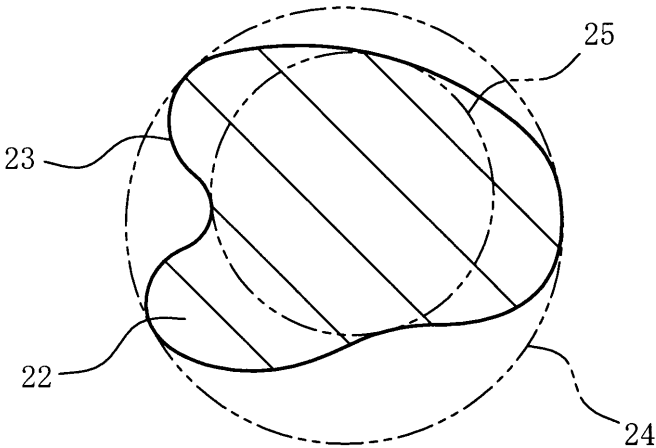
40

50

【図 3】

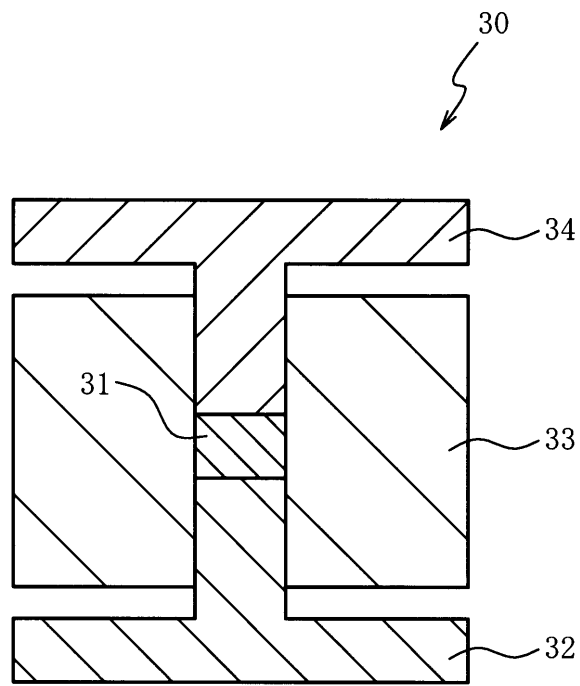


(a)

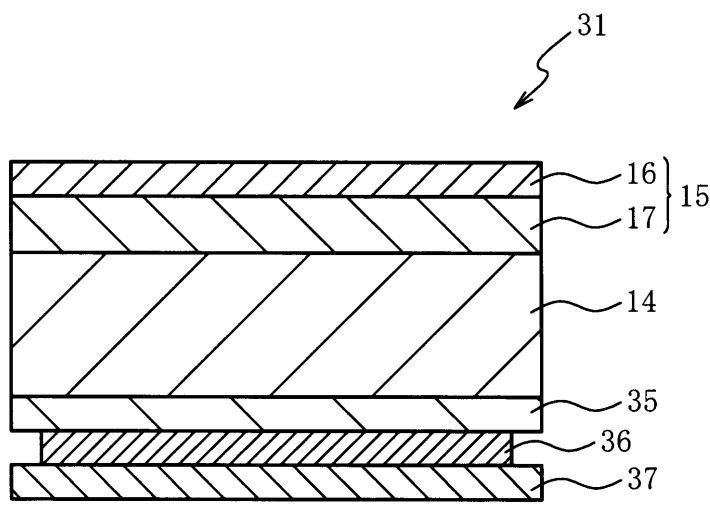


(b)

【図 4】



(a)



(b)

10

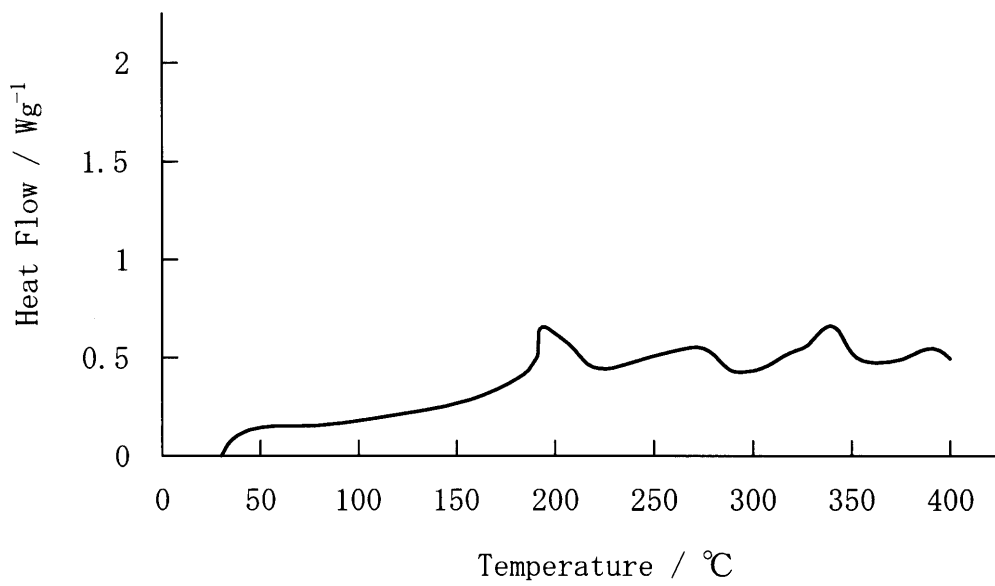
20

30

40

50

【図 5】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA15 BA17 CA01 CA07 CA08 CA09 CB02 DA09 EA22 EA23
HA00