

(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2023-28486
(P2023-28486A)

(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 4 O L (全 13 頁)	
(21)出願番号 (22)出願日	特願2021-134210(P2021-134210) 令和3年8月19日(2021.8.19)
(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
(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	

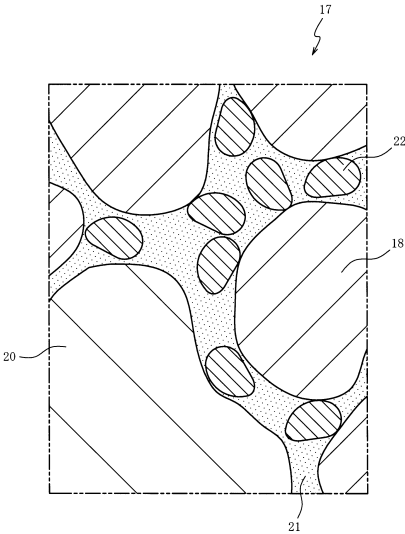
(54)【発明の名称】蓄電デバイス用負極

(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、活物質および粒状のポリマーを含む。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蓄電デバイス用負極であって、粒状のポリマーを含む負極。

【請求項 2】

前記ポリマーは、シリコンである請求項 1 記載の負極。

【請求項 3】

前記ポリマーは、表面にシリコンレジンを含む請求項 2 記載の負極。

【請求項 4】

イオン液体をさらに含む請求項 1 から 3 のいずれかに記載の負極。

10

【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】

蓄電デバイスに係る先行技術として、充電時にキャリアイオンが挿入される負極に固体電解質と活物質とを含むものが特許文献 1 に開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0003】

【特許文献 1】 国際公開第 2021/033424 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

先行技術において、蓄電デバイスの誤使用により、負極の固体電解質と活物質との間の反応から熱暴走が起きるおそれがある。蓄電デバイスは、熱暴走リスクの低減による安全性の向上が求められている。

【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。

30

【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、活物質および粒状のポリマーを含む。

【発明の効果】

【0007】

本発明の蓄電デバイス用負極は、固体電解質と活物質との間に粒状のポリマーが介在するので、固体電解質と活物質との反応に伴う発熱量を低減できる。固体電解質と活物質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ので、蓄電デバイスの安全性を向上できる。

40

【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複合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。

【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

50

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。

【００１１】

正極１１は集電層１２と複合層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】

複合層１３は固体電解質１８（後述する）及び活物質１９を含む。複合層１３の抵抗を低くするために、複合層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。

【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。

【００１５】

負極１５は集電層１６と複合層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】

複合層１７は固体電解質１８及び活物質２０を含む。複合層１７の抵抗を低くするために、複合層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。

【００１７】

図２は、図１のIIで示す部分を拡大した複合層１７（負極１５）の部分断面図である。複合層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

10

20

30

40

50

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。

【0020】

ガーネット型構造の酸化物の基本組成は $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Nb}$ 、 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。

【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。

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

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

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

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

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

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

【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、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリアクリルニトリルが例示される。

【0024】

活物質20は、 Li 、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、黒鉛、 In 、 Si 、 Sn 、 $\text{Si}-\text{Li}$ 合金、 $\text{Sn}-\text{Li}$ 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

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^- 、 $BF_3(CF_3)^-$ 、 $BF_3(C_2F_5)^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 、 SbF_6^- 、 $N(SO_2F)_2^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(SO_2C_2F_5)_2^-$ 、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $B(O_2C_2H_4)_2^-$ 、 $C(SO_2F)_3^-$ 、 $C(SO_2CF_3)_3^-$ 、 CF_3COO^- 、 $CF_3SO_2O^-$ 、 $C_6F_5SO_2O^-$ 、 $B(O_2C_2O_2)_2^-$ が例示される。

【0026】

$N(SO_2F)_2^-$ を略称で $[FSI]^-$ ：ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオンと呼び、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ を略称で $[TFSI]^-$ ：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、 $B(O_2C_2O_2)_2^-$ を略称で $[BOB]^-$ ：ビスオキサレートボラートアニオンと呼び、 $C(SO_2F)_3^-$ を略称で $[f3C]^-$ ：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。

10

【0027】

キャリアイオンが Li^+ の場合、電解質塩は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $Li[FSI]$ 、 $Li[TFSI]$ 、 $Li[f3C]$ 、 $Li[BOB]$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_3(CF_3)$ 、 $LiBF_3(C_2F_5)$ 、 $LiBF_3(C_3F_7)$ 、 $LiBF_3(C_4F_9)$ 、 $LiC(SO_2CF_3)_3$ 、 $LiCF_3SO_2O$ 、 $LiCF_3COO$ 、 $LiRCOO$ (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。

【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。

20

【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^- 、 $N(SO_2F)_2^-$ 等の無機アニオン、 $B(C_6H_5)_4^-$ 、 $CH_3SO_3^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $N(SO_2CF_3)_2^-$ 、 $N(SO_2C_4F_9)_2^-$ 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。

30

【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】

複合層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、複合層17を凍結させ、又は、4官能性のエポキシ系樹脂などに複合層17を埋め込み固めた後、複合層17の断面(研磨面や集束イオン

50

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、複合層17の断面における面積の割合を複合層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。

【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の複合層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。

【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、複合層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。

【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、複合層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が複合層17に含まれるので、複合層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。

【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。よって複合層17のイオン伝導性を確保できる。

【0039】

複合層17の中の空隙の一部をポリマー22が埋めるので、複合層17に存在するイオン液体21が移動し難くなる。イオン液体21が移動し難いので、複合層17に外力が加わったり複合層17の周囲の温度が上がったりしても、複合層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、複合層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複合層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 μm 横100 μm の方形の範囲とする。

【0041】

複合層17の厚さが100 μm 未満であって、縦100 μm 横100 μm の方形の範囲を複合層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 μm^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 μm^2 の範囲の画像を取得する。

10

【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。

20

【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。

30

【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。

40

【0047】

R^3 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

50

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、 $R^3SiO_{3/2}$ や $R^3_2SiO_{2/2}$ を構成単位とする3次元網目構造部を多くもつ。 R^3 は上記の有機基である。シリコーンレジン、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、シリコーンゴム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、シリコーンゴムを有するポリマー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】

複合層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複合層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、複合層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、複合層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。

【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

10

20

30

40

50

するので、内部抵抗の上昇を低減できる。

【0056】

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。

【0057】

実施形態では、蓄電デバイス10として、集電層12の片面に複合層13が設けられた正極11、及び、集電層16の片面に複合層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の両面に複合層13と複合層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。

10

【0058】

実施形態では、負極15の複合層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。

【0059】

実施形態では、複合層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。複合層17以外のポリマー22を省略することは当然可能である。

20

【0060】

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】

【0061】

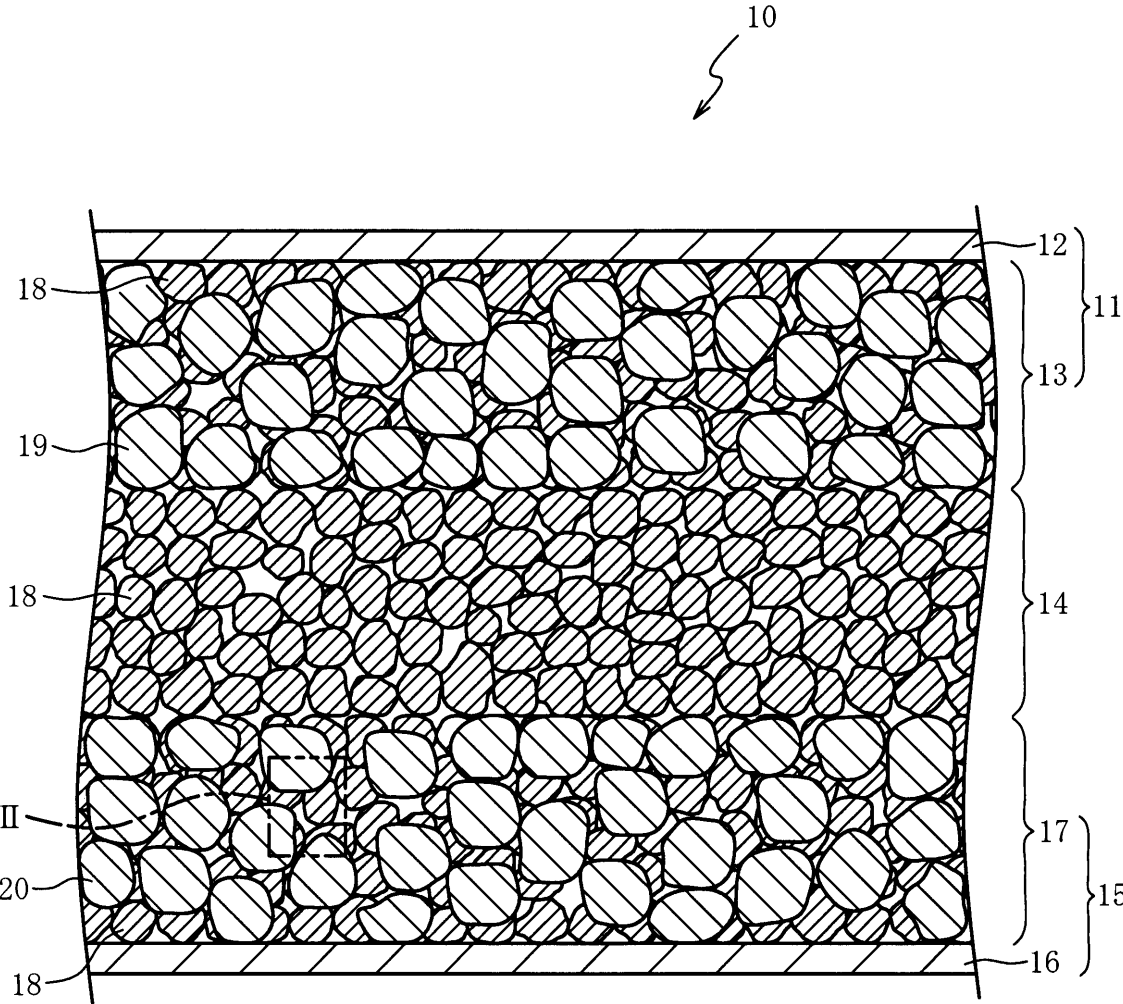
- 15 蓄電デバイス用負極
- 18 固体電解質
- 20 活物質
- 21 イオン液体
- 22 ポリマー

30

40

50

【図 1】



10

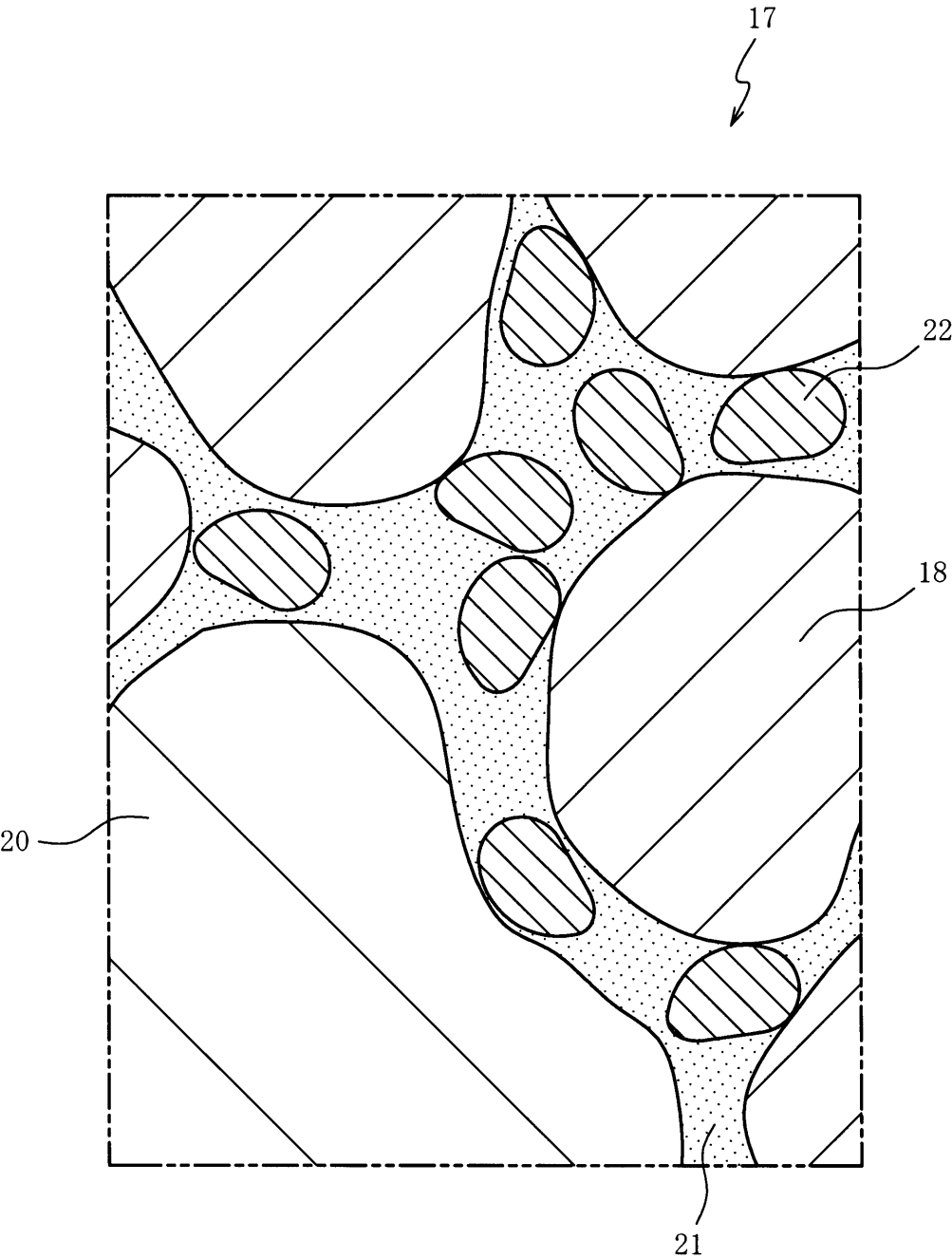
20

30

40

50

【図 2】



10

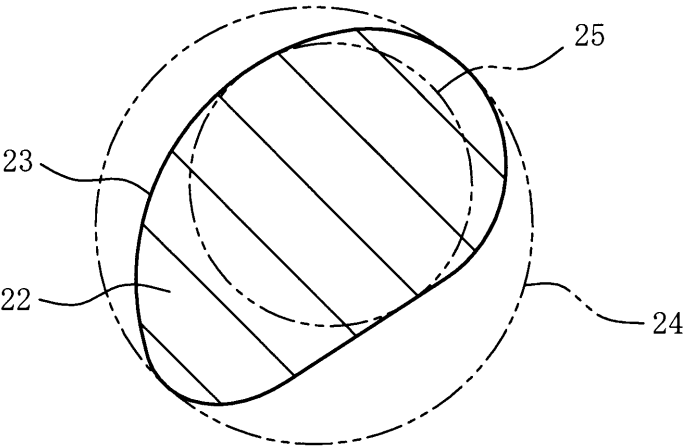
20

30

40

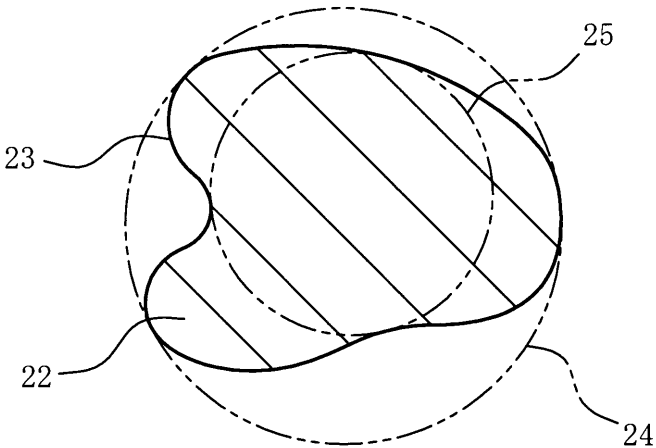
50

【図 3】



10

20



30

40

50

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H050 AA15 BA17 CA07 CA08 CA09 CB02 CB08 CB12 DA09 DA13
EA23 FA17