

(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2023-13035  
(P2023-13035A)

(43)公開日 令和5年1月26日(2023.1.26)

(51)Int.Cl.		F I				テーマコード(参考)
H O 1 M	10/056	(2010.01)	H O 1 M	10/056		5 E 0 7 8
H O 1 M	10/052	(2010.01)	H O 1 M	10/052		5 G 3 0 1
H O 1 M	4/62	(2006.01)	H O 1 M	4/62	Z	5 H 0 2 4
H O 1 M	12/08	(2006.01)	H O 1 M	12/08	K	5 H 0 2 9
H O 1 M	6/18	(2006.01)	H O 1 M	6/18	A	5 H 0 3 2

審査請求 有 請求項の数 3 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2021-116926(P2021-116926)	(71)出願人	000004547
(22)出願日	令和3年7月15日(2021.7.15)		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	大森 恒嗣
			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
		Fターム(参考)	5E078 AA03 AB01 DA06 DA08 DA11
			5G301 CA16 CD01
			5H024 FF22

最終頁に続く

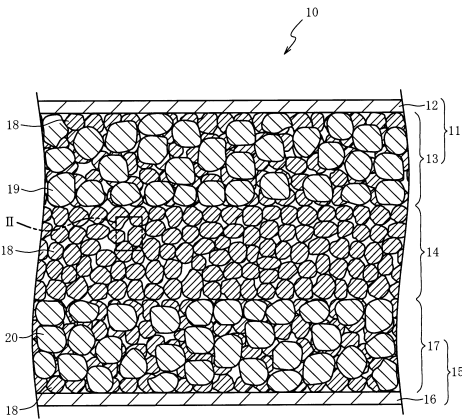
(54)【発明の名称】電解質組成物および二次電池

(57)【要約】

【課題】電解液の移動を低減できる電解質組成物および二次電池を提供する。

【解決手段】電解質組成物は、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質と、リチウム塩が溶解した電解液と、電解液に分散した粒状のポリマーと、を含む。二次電池は、順に、正極、電解質層および負極を含み、正極、電解質層および負極の少なくとも1つが、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質と、リチウム塩が溶解した電解液と、電解液に分散した粒状のポリマーと、を含む電解質組成物からなる。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

リチウムイオン伝導性を有する固体電解質と、リチウム塩が溶解した電解液と、を含む電解質組成物であって、  
前記電解液に分散した粒状のポリマーを含む電解質組成物。

## 【請求項 2】

前記ポリマーは、シリコンである請求項 1 記載の電解質組成物。

## 【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 記載の電解質組成物。

## 【請求項 4】

順に、正極、電解質層および負極を含む二次電池であって、  
前記正極、前記電解質層および前記負極の少なくとも 1 つが、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電解質組成物からなる二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は電解質組成物および二次電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

リチウムイオン伝導性を有する固体電解質を含む二次電池に係る先行技術として、特許文献 1 には、リチウム塩が溶解した電解液をさらに含み、固体電解質の粒界に存在する電解液によってイオン伝導性を向上させる技術が開示されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0003】

【特許文献 1】特許第 6682708 号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

先行技術において二次電池に外力が加わったり二次電池の周囲の温度が上がったりすると、電解液が移動して固体電解質の間に電解液の量が少ない部分が生じ易くなる。電解液の量が少ない部分が生じると、固体電解質と電解液との接触面積が小さくなり、二次電池の内部抵抗が上昇するおそれがある。

## 【0005】

本発明はこの問題点を解決するためになされたものであり、電解液の移動を低減できる電解質組成物および二次電池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電解質組成物は、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質と、リチウム塩が溶解した電解液と、電解液に分散した粒状のポリマーと、を含む。

## 【0007】

本発明の二次電池は、順に、正極、電解質層および負極を含み、正極、電解質層および負極の少なくとも 1 つが、リチウムイオン伝導性を有する固体電解質と、リチウム塩が溶解した電解液と、電解液に分散した粒状のポリマーと、を含む電解質組成物からなる。

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明の電解質組成物は、粒状のポリマーが電解液に分散されているので、電解液の移動を低減できる。電解質組成物を含む二次電池は、ポリマーが電解液の移動を低減するので、内部抵抗の上昇を低減できる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】一実施の形態における二次電池の断面図である。

【図2】図1のI Iで示す部分を拡大した電解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。

【発明を実施するための形態】

【0010】

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二次電池10の模式的な断面図である。本実施形態における二次電池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。

10

【0011】

図1に示すように二次電池10は、順に正極11、電解質層14及び負極15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。

【0012】

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。

【0013】

複合層13は電解質組成物（後述する）からなる。電解質組成物は固体電解質18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。

20

【0014】

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、 $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiNiVO}_4$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_4$ 及び $\text{LiFePO}_4$ が例示される。

30

【0015】

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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiAlO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{TiO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 及び $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ が例示される。

【0016】

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。

40

【0017】

複合層17は電解質組成物（後述する）からなる。電解質組成物は固体電解質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。

【0018】

活物質20は、Li、Li-Al合金、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、黒鉛、In、Sn、Si、Si-Li合金、及び、SiOが例示される。

【0019】

図2は、図1のI Iで示す部分を拡大した電解質層14の部分断面図である。電解質層1

50

4は電解質組成物からなる。電解質組成物は固体電解質18と、リチウム塩が溶解した電解液21と、電解液21に分散した粒状のポリマー22と、を含む。正極11の複合層13及び負極15の複合層17を構成する電解質組成物も同様に電解液21及びポリマー22を含む。

#### 【0020】

固体電解質18はリチウムイオンを伝導する固体材料である。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。

#### 【0021】

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。

#### 【0022】

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。

#### 【0023】

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。

#### 【0024】

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。

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

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

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

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

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

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

#### 【0025】

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、アルジロダイト型、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 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、 $\text{LiBH}_4$  とリチウムハライド化合物 ( $\text{LiI}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiCl}$ ) 及びリチウムアミド ( $\text{LiNH}_2$ ) 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。

#### 【0026】

電解液 21 は溶媒にリチウム塩が溶解している。リチウム塩は、正極 11 と負極 15 との間でリチウムイオンの授受を行うために用いられる化合物である。リチウム塩のアニオンは、ハロゲン化物イオン ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  等)、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$ 、 $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_4)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{F})_3^-$ 、 $\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{O}^-$ 、 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{O}^-$ 、 $\text{B}(\text{O}_2\text{C}_2\text{O}_2)_2^-$  が例示される。

10

#### 【0027】

$\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$  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。

#### 【0028】

リチウム塩は、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{Li}[\text{FSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{TFSI}]$ 、 $\text{Li}[\text{f3C}]$ 、 $\text{Li}[\text{BOB}]$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{CF}_3)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_3\text{F}_7)$ 、 $\text{LiBF}_3(\text{C}_4\text{F}_9)$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_2\text{O}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{COO}$ 、 $\text{LiRCOO}$  (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

#### 【0029】

電解液 21 の溶媒は、二次電池 10 の利用温度域で液体であれば特に制限されない。溶媒は、炭酸エステル、脂肪族カルボン酸エステル、リン酸エステル、 $\gamma$ -ラクトン類、エーテル類、ニトリル類、スルホラン、ジメチルスルホキシド、フルオラス溶媒、イオン液体が例示される。これらの混合物であっても良い。

30

#### 【0030】

炭酸エステルは、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、フルオロエチレンカーボネート等の環状炭酸エステル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状炭酸エステルが例示される。

#### 【0031】

脂肪族カルボン酸エステルは、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチルが例示される。リン酸エステルはリン酸トリメチルが例示される。 $\gamma$ -ラクトン類は $\gamma$ -ブチロラクトンが例示される。エーテル類は、1,3-ジオキサラン、1,2-ジアルコキシエタン等の鎖状エーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテルが例示される。ニトリル類は、アセトニトリル、プロピオニトリルが例示される。フルオラス溶媒は、炭化水素の水素原子をフッ素原子に置換した化合物およびその誘導体である。

40

#### 【0032】

イオン液体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。溶媒がイオン液体であれば電解液の難燃性を向上できる。イオン液体は、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。

#### 【0033】

イオン液体のアニオン成分は特に限定されない。アニオン成分は  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$  等の無機アニオン、 $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5)_2^-$  等の有機アニオンが例示される。

50

$\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ ,  $\text{N}(\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9)_2^-$ 等の有機アニオンが例示される。イオン液体のアニオン成分が、リチウム塩のアニオン成分と同じであると、電解液21に含まれるリチウム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。

【0034】

イオン液体は、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。

【0035】

電解液21の各種物性および機能は、リチウム塩および溶媒の種類、塩濃度により決定される。リチウムイオン伝導性を確保するため、電解液の塩濃度（リチウムイオン濃度）は例えば $0.5-5\text{mol/dm}^3$ である。

【0036】

電解質層14（電解質組成物）において、固体電解質18と電解液21との合計量に対する電解液21の含有量（体積%）は、50体積%以下（但し0体積%は除く）が好適である。即ち固体電解質：電解液＝（100-X）：X、 $0<X\leq 50$ である。固体電解質18と固体電解質18との間に介在する電解液21によってイオン伝導性を確保しつつ電解液21の染み出しの発生を低減するためである。

【0037】

電解液21の含有量（体積%）は、電解質層14を凍結させ、又は、4官能性のエポキシ系樹脂などに電解質層14を埋め込み固めた後、電解質層14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の面積および電解液21の面積を特定し、電解質層14の断面における面積の割合を電解質層14における体積の割合とみなして電解液21の含有量（体積%）を得る。

【0038】

ポリマー22は、電解液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。電解液21の溶媒は、ポリマー22が溶解しないものが選択される。

【0039】

固体電解質18の周囲に存在する電解液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との間の空隙の一部をポリマー22が埋める。これにより固体電解質18、電解液21及びポリマー22を含む組織が緻密になり易いので、固体電解質18が電解液21に接触する面積が小さくならないようにできる。よって電解質層14のイオン伝導性を確保できる。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ですが、固体電解質18と固体電解質18との間にポリマー22が分散した電解液21が介在することにより、粒界抵抗を低減できる。

【0040】

固体電解質18と固体電解質18との間の空隙の一部をポリマー22が埋めるので、固体

10

20

30

40

50

電解質 18 と固体電解質 18 との間に存在する電解液 21 が移動し難くなる。電解液 21 が移動し難いので、電解質層 14 に外力が加わったり電解質層 14 の周囲の温度が上がったりしても、固体電解質 18 の間に電解液 21 の量が少ない部分が生じたり、電解液 21 が漏れ出したりしないようにできる。固体電解質 18 と電解液 21 との接触面積が小さくならないようにできるので、電解質層 14 の内部抵抗が上昇しないようにできる。

#### 【0041】

正極 11 や負極 15 の複合層 13, 17 に含まれるポリマー 22 も電解液 21 に分散されている。ポリマー 22 は、固体電解質 18 と固体電解質 18 との間に存在したり、固体電解質 18 と活物質 19, 20 との間に存在したり、活物質 19, 20 と活物質 19, 20 との間に存在したりする。ポリマー 22 によって電解液 21 の移動を低減できるので、固体電解質 18 や活物質 19, 20 に電解液 21 が接触する面積が小さくならないようにできる。これにより固体電解質 18 と固体電解質 18 との間のイオン伝導、固体電解質 18 と活物質 19, 20 との間のイオン伝導、活物質 19, 20 と活物質 19, 20 との間のイオン伝導を確保できる。

#### 【0042】

活物質 19, 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二次電池 10 では、充放電に伴い活物質 19, 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 19, 20 との間に存在したり、活物質 19, 20 と活物質 19, 20 との間に存在したりするので、充放電に伴う活物質 19, 20 の体積変化をポリマー 22 が緩衝し、活物質 19, 20 の破損等を低減し、複合層 13, 17 の構造を維持できる。

#### 【0043】

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、正極 11 (図 1 参照) と電解質層 14 との間の界面や負極 15 と電解質層 14 との間の界面に垂直な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。

#### 【0044】

電解質層 14 の厚さが  $100\mu\text{m}$  未満であって、縦  $100\mu\text{m}$  横  $100\mu\text{m}$  の方形の範囲を電解質層 14 上に設定できない場合には、電解質層 14 だけでなくポリマー 22 を含む複合層 13, 17 にまで方形の範囲を拡大できる。なお、電解質層 14、複合層 13, 17 のいずれかの断面の画像を取得する場合に、電解質層 14、複合層 13, 17 の厚さがいずれも  $100\mu\text{m}$  未満のときは、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。

#### 【0045】

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。

#### 【0046】

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。

#### 【0047】

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。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い。これにより電解液 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。

#### 【0048】

ポリマー 22 は、固体電解質 18 に対して 5 - 30 vol % の割合で混ざっているのが好ましい。固体電解質 18 と固体電解質 18 との間に介在するポリマー 22、固体電解質 18 と活物質 19、20 との間に介在するポリマー 22、活物質 19、20 と活物質 19、20 との間に介在するポリマー 22 が、イオン伝導を過度に妨げないようにすると共に、固体電解質 18、電解液 21 及びポリマー 22 を含む緻密な組織を確保するためである。

#### 【0049】

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  $\text{R}^1\text{R}^2$  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ーンゴム、シリコーンレジンに分類される。

#### 【0050】

シリコーンゴムは、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。シリコーンゴムは、 $-50^\circ\text{C}$  から  $250^\circ\text{C}$  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、 $-(\text{R}^3_2\text{SiO})_a-$  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。

#### 【0051】

$\text{R}^3$  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。

#### 【0052】

シリコーンレジンとは、 $\text{R}^3\text{SiO}_{3/2}$  や  $\text{R}^3_2\text{SiO}_{2/2}$  を構成単位とする 3 次元網目構造部を多くもつ。 $\text{R}^3$  は上記の有機基である。シリコーンレジンとは、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。

#### 【0053】

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をもつものが好ましい。表面にシリコーンゴムをもつ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をもつポリマー 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。

#### 【0054】

電解質層 14 や複合層 13、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 19、20 を結着する。バインダーと電解液 21 とが分離して存在しても良いし、バインダーと電解液 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、電解液 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電解質層 14 や複合層 13、17 に含まれていても良い。溶媒は炭酸エ

10

20

30

40

50



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。

【0055】

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、電解質層14や複合層13, 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、電解質層14や複合層13, 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。

【0056】

二次電池10は、例えば以下のように製造される。リチウム塩を溶媒に溶解した電解液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。

10

【0057】

電解液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。

【0058】

電解液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。

20

【0059】

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を含む二次電池10が得られる。二次電池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が電解液21の移動を低減するので、内部抵抗の上昇を低減できる。

【0060】

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。

30

【0061】

実施形態では、二次電池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)を備える二次電池に、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二次電池が得られる。

40

【0062】

実施形態では、複合層13, 17及び電解質層14が全て電解質組成物からな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。二次電池は、複合層13, 17及び電解質層14の少なくとも1つが電解質組成物からなるものであれば良い。

【0063】

実施形態では、電解質組成物を含むリチウムイオン電池(二次電池)を例示して電極層(正極11及び負極15)及び電解質層14を備える二次電池10を説明したが、必ずしもこれに限られるものではない。他の二次電池としては、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や一次電池、電解コンデンサが挙げられる。

【符号の説明】

50

【 0 0 6 4 】

1 0 二次電池

1 1 正極

1 4 電解質層

1 5 負極

1 8 固体電解質

2 1 電解液

2 2 ポリマー

10

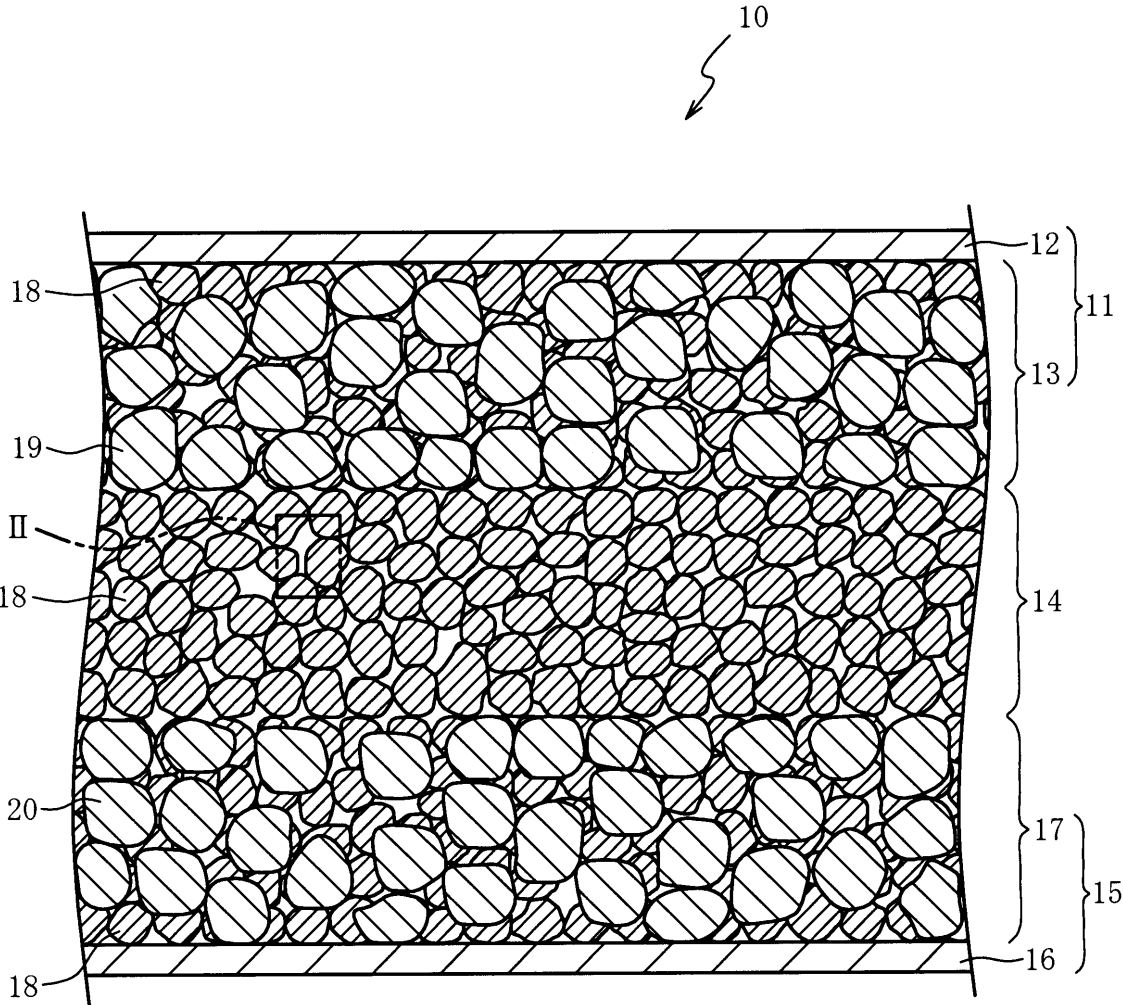
20

30

40

50

【図 1】



10

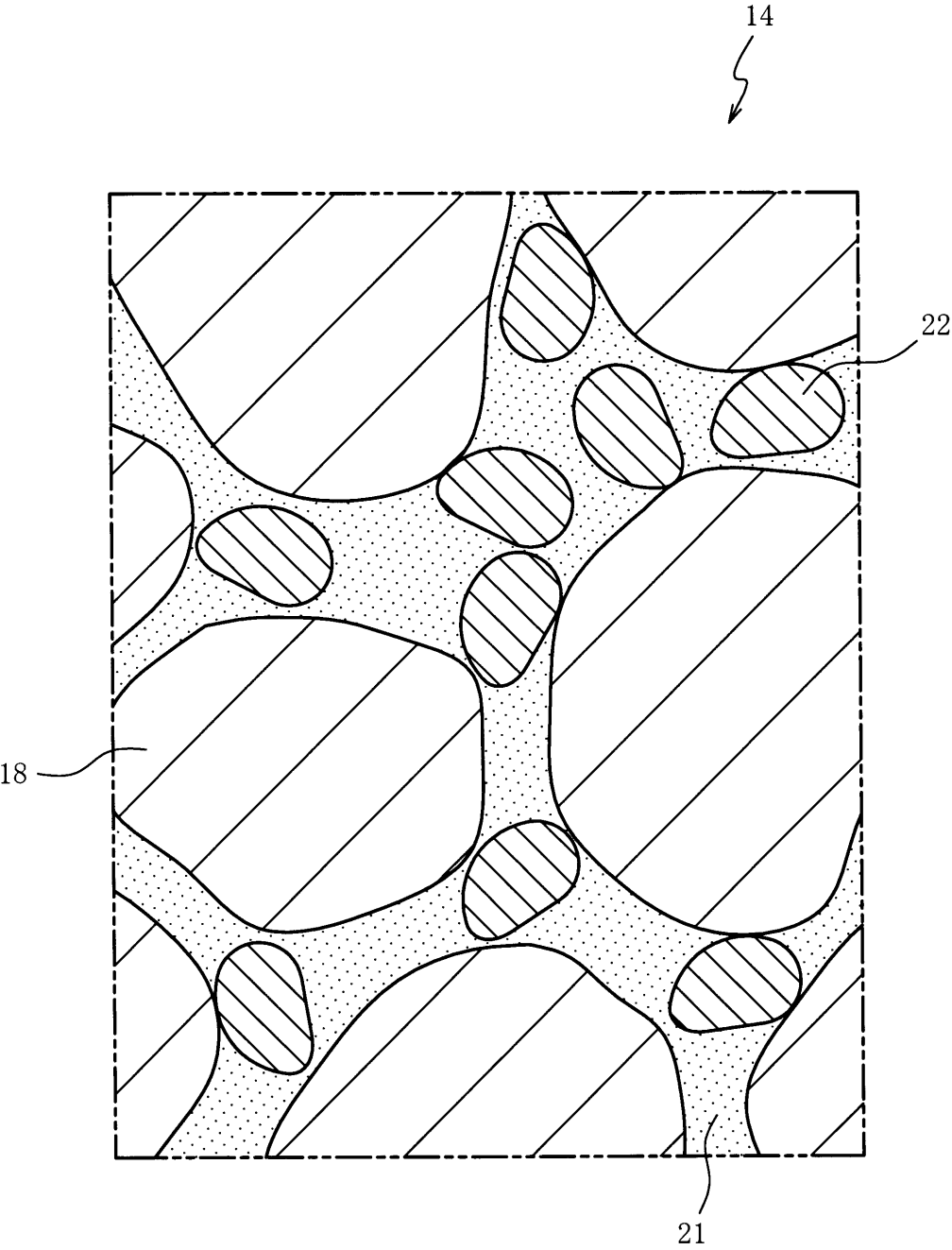
20

30

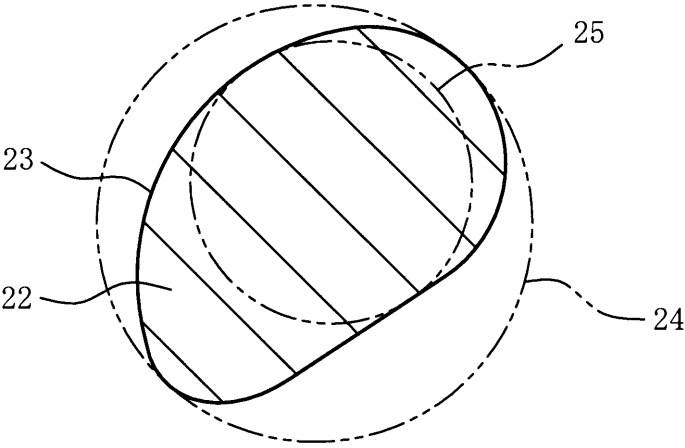
40

50

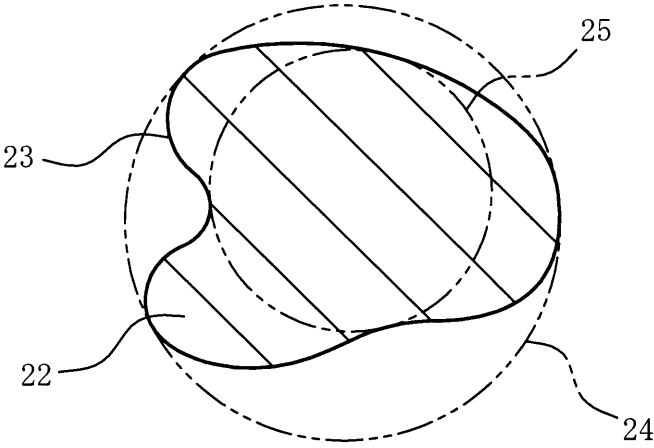
【図 2】



【図 3】



( a )



( b )

【手続補正書】

【提出日】 令和4年11月11日(2022.11.11)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許請求の範囲

【補正対象項目名】 全文

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウムイオン伝導性を有する固体電解質と、リチウム塩が溶解した電解液と、を含む電  
解質組成物であって、  
前記電解液に分散した粒状のポリマーを含み、  
前記ポリマーは、シリコンである電解質組成物。

【請求項 2】

前記ポリマーは、表面にシリコンレジンを含む請求項 1 記載の電解質組成物。

【請求項 3】

順に、正極、電解質層および負極を含む二次電池であって、  
前記正極、前記電解質層および前記負極の少なくとも 1 つが、請求項 1 又は 2 に記載の電  
解質組成物からなる二次電池。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		テーマコード(参考)	
<i>H 0 1 B</i>	<i>1/06</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 1 B	1/06	A	5 H 0 5 0
<i>H 0 1 G</i>	<i>9/035</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 1 G	9/035		
<i>H 0 1 G</i>	<i>9/028</i>	<i>(2006. 01)</i>	H O 1 G	9/028	G	
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/58</i>	<i>(2013. 01)</i>	H O 1 G	11/58		
<i>H 0 1 G</i>	<i>11/56</i>	<i>(2013. 01)</i>	H O 1 G	11/56		

F ターム(参考) 5E078 AA03 AB01 DA06 DA08 DA11  
5G301 CA16 CD01  
5H024 FF22  
5H029 AJ06 AJ07 AK01 AK03 AL02 AL07 AL11 AL12 AM01 AM12  
EJ03  
5H032 AA02 AS02 CC17 EE01 EE11  
5H050 AA12 BA01 BA08 BA17 BA20 CA01 CA08 CA09 CB02 CB08  
CB11 DA13 EA01