

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年10月24日 (24.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/084775 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40, 4/58 高田市大東町 1-43-206 Nara (JP). 松田 雅子 (MATSUDA, Masako) [JP/JP]; 〒632-0004 奈良県天理市樺本町 2613-1 Nara (JP). 西島 主明 (NISHIJIMA, Motoaki) [JP/JP]; 〒639-0215 奈良県北葛城郡上牧町葛城台 2-2-5 Nara (JP). 虎太 直人 (TORATA, Naoto) [JP/JP]; 〒634-0821 奈良県橿原市西池尻町 90-1-203 Nara (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03638
- (22) 国際出願日: 2002年4月11日 (11.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2001-114742 2001年4月13日 (13.04.2001) JP
- (74) 代理人: 野河 信太郎 (NOGAWA, Shintaro); 〒530-0047 大阪府大阪市北区西天満5丁目1-3 南森町パークビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): シャープ株式会社 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒545-0013 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 Osaka (JP).
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 西村 直人 (NISHIMURA, Naoto) [JP/JP]; 〒634-0061 奈良県橿原市大久保町 343-3-201 Nara (JP). 宇井 幸一 (UI, Kouichi) [JP/JP]; 〒635-0016 奈良県大和
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LITHIUM POLYMER SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウムポリマー二次電池

(57) Abstract: A lithium polymer secondary cell which has a negative electrode comprising, as an active material, a carbon material comprising graphite particles and an amorphous carbon attached on the surface of the graphite particles, an electrolyte layer, and a positive electrode comprising at least a metal oxide containing lithium as an active material, wherein the electrolyte layer comprises a crosslinked material comprising a vinylene carbonate, an organic solvent and a lithium salt.

(57) 要約:

黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料を活物質とする負極と、電解質層と、リチウムを含有する金属酸化物を少なくとも活物質とする正極とを備え、前記電解質層がビニレンカーボネートを含む架橋体と有機溶媒とリチウム塩とを含有しているリチウムポリマー二次電池。

WO 02/084775 A1

明 細 書

リチウムポリマー二次電池

5 技術分野

本発明は、リチウムポリマー二次電池に関する。更に詳しくは、本発明は、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料を活物質とする負極と、ビニレンカーボネートを含む重合体と有機溶媒とリチウム塩とを含有する電解質層とを用い、優れた初期特性およびサイクル特性を

10 有するリチウムポリマー二次電池に関する。

従来の技術

リチウム二次電池は、理論エネルギー密度が他の電池と比較して非常に高く、小型軽量化が可能であるため、ポータブル電子機器などの電源

15 として盛んに研究開発されてきた。しかしながら、ポータブル電子機器の高性能化に伴い更なる軽量化、薄型化が求められてきている。また、携帯電話などの機器では非常に多くの繰り返し充電・放電サイクルに対する信頼性、安全性が求められてきている。

これまでリチウム二次電池では、有機溶媒にリチウム塩を溶解させた

20 電解液を正極と負極の間の電解質に用いているので、液漏れなどに対する信頼性を維持するために鉄やアルミニウムの缶を外装材として使用し

これに対して、リチウムイオン伝導性ポリマーに有機溶媒を含ませることで、有機溶媒を含まないリチウムイオン伝導性ポリマーよりもイオン伝導度を改善することが提案されている。例えば特開平 8-283523 号公報では、ビニレンカーボネート系のモノマーと有機溶媒とリチウム塩とを含有したリチウムイオン伝導性ゲルを作製し、更なるイオン伝導度の向上を図る提案がなされている。

しかしながらビニレンカーボネートを主体とするリチウムイオン伝導性ゲルは、有機溶媒の保液性が十分ではなく、ポリマー成分を約 18% 以下には低減できず、まだ十分なイオン伝導度が得られていない。

10 更に、特開平 10-223044 号公報では、末端にアクリル酸エステルを有するモノマーとビニレンモノマーとの共重合体との組合せはイオン伝導度が高く電気化学的に安定であり、二次電池に適用できると開示されている。

上記二次電池に、従来リチウムイオン電池の負極で用いられている黒鉛系材料に適用すると、炭素材料による生成ラジカルの不活性化の問題により十分にリチウムイオン伝導性ポリマーが架橋できず、二次電池のサイクル劣化が大きくなるという課題が残されている。

また、これらはモノマーにリチウム塩と必要に応じて有機溶媒を含ませて重合する際の重合方法は、熱や可視光、紫外線、電子線などの照射による方法がほとんどである。その際、重合反応を高効率で行うためにラジカル重合開始剤を添加する必要がある。しかしながら、ラジカル重

合開始剤はモノマーを重合させるだけでなく、電極活物質である負極の炭素質材料および正極のリチウムを含有する金属酸化物とも反応してしまい、電池の容量低下や、充放電サイクル寿命の低下、電解液の染み出しなどを引き起こすという問題がある。

5

発明の開示

かくして本発明によれば、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料を活物質とする負極と、電解質層と、リチウムを含有する金属酸化物を少なくとも活物質とする正極とを備え、前記電解質層がビニレンカーボネート由来の単位を含む重合体と有機溶媒とリチウム塩とを含有しているリチウムポリマー二次電池が提供される。

本発明によれば、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料を活物質とする負極と、ビニレンカーボネートからなるモノマー由来の単位を含む重合体を含む電解質層を使用することにより、電池の放電容量の低下および充放電サイクル寿命の低下が改善できる。これは他のモノマーに比べビニレンカーボネートは分子量が低く反応性が高いので、電池内にモノマーとして残存しにくいためであると推察できる。また、ビニレンカーボネートが、電解質層を形成するだけでなく、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料と電解質層との界面に電池の内部抵抗を低減する皮膜を生成するためであると考えられる。

特に紫外線照射によってモノマーを重合させる場合、正極あるいは負

極に存在する細孔内部には光が届きにくい。そのため反応性の高いビニレンカーボネートを使用することが効果的である。

図面の簡単な説明

- 5 図 1 は、実施例 1, 2 と比較例 1 の充放電サイクル数と放電容量の推移を示す図である。

図 2 は、実施例 3 と比較例 3 の放電電流値に対する放電容量の関係を
示す図である。

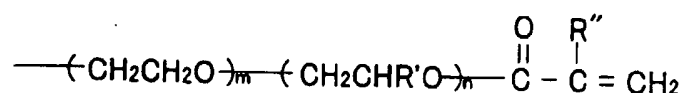
10 発明の実施の形態

重合体は、ビニレンカーボネートとそれと共重合しうるモノマーを重合させることにより得ることができる。ビニレンカーボネートと共重合できるモノマー成分は、ポリエーテルセグメントを有し、重合体が三次元架橋構造を形成するように重合部位が多官能である方が好ましい。その

- 15 典型的なモノマーはアクリル酸またはメタクリル酸（以下、「(メタ)アクリル酸」と称する)をポリエーテルポリオール
の末端ヒドロキシル基でエステル化したものである。よく知られているように、ポリエーテルポリオールはエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコールを出発物質として、これにエチレンオキシド
20 単独またはプロピレンオキシドを付加重合させて得られる。

多官能ポリエーテルポリオールポリ(メタ)アクリル酸エステルを単

独または単官能ポリエーテルポリオールポリ（メタ）アクリレートと組み合わせて共重合することもできる。特に3官能ポリエーテルポリオールポリ（メタ）アクリル酸エステルは、3次元架橋構造がとりやすく、電解液の保液性に優れるため好ましい。例えば、特開平5-109315号公報で開示されている下記一般式で示される高分子鎖を含有する3官能性末端（メタ）アクリロイル変性アルキレンオキシドが好適に使用できる。



10

（式中、R' は低級アルキル基、R'' は水素またはメチル基を示す。m またはnは0または1以上の整数で、かつm+nがm+n ≥ 35である）

本発明のリチウムポリマー二次電池は、ビニレンカーボネートの含有率が電解質層中の重合体を得るためのモノマー総重量に対して50~30%であることが好ましい。より具体的には、50%、45%、40%、35%、30%の割合でビニレンカーボネートを使用できる。ビニレンカーボネートが50%よりも多くなると、重合反応性が高くなりすぎるため、イオン伝導を担うポリエーテル鎖のセグメント運動ができなくなり、電池の内部抵抗が高くなるため好ましくない。ビニレンカーボネートが30%よりも少なくなると電池内の残存モノマーが増加するため、

電池の放電容量が低下し充放電サイクル寿命が短くなるため好ましくない。

- また、ゲル電解質に使用できる有機溶媒としては、特に限定されず、当該分野で使用されるものであればいずれでもよい。具体的には、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）などの環状炭酸エステル類；ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）などの鎖状炭酸エステル類； γ -ブチロラクトン（GBL）などのラクトン類；プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどのエステル類；テトラヒドロフランおよびその誘導体、1,4-ジメトキシブタン、1,3-ジメトキシブタン、1,3-ジオキサソラン、1,2-ジメトキシエタン、メチルジグリムなどのエーテル類；アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ジオキソランおよびその誘導体；スルホランおよびその誘導体；それらの混合物が挙げられる。
- 15 本発明では、炭素質材料を負極活物質に用いるので、電解液の分解が少ないECを少なくとも含有していることが好ましく、低温特性を向上させるためにはGBLおよび／またはEMCを少なくとも含有していることが好ましい。またポリエーテルポリオール（メタ）アクリル酸エステルとビニレンカーボネートとの相溶性が良く均一なゲル電解質を作製
- 20 でき、さらに多孔質電極の細孔内部までのゲル電解質の浸透性が向上することから1,4-ジメトキシブタンおよび／または1,3-ジメトキシ

シブタンを有機溶媒全体に対して2～5重量%添加するのが特に好ましい。

溶質となるリチウム塩は、特に限定されず、当該分野で使用されるものであればいずれでもよい。具体的には、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ およびそれらを組み合わせたものを使用することができる。また、リチウム塩濃度は、有機溶媒全体に対して0.8～2.5 mol/lであるのが好ましい。0.8 mol/lより塩濃度が低くなると電池の高負荷放電特性を得るのに十分なイオン伝導度が得られず、また、2.5 mol/lより塩濃度が高くなるとリチウム塩のコストが高くなるだけでなく、それを溶解するのに非常に長い時間を必要とするので工業的に不適であるので好ましくない。

ポリエーテルポリオール（メタ）アクリル酸エステルとビニレンカーボネートの混合物モノマーと上記有機溶媒にリチウム塩を溶解した有機電解液との配合割合は、重合後混合物がイオン伝導性ゲル電解質層を形成し、かつその中で有機電解液が連続相を形成するのに十分な割合であり、経時的に電解液が分離してしみ出さない割合である。この割合は一般にモノマー／電解液の重量比を20/80～2/98の範囲である。さらに十分なイオン伝導度を得るためには15/85～2/98の範囲とすることが好ましい。

本発明のゲル電解質を重合して得る場合、ラジカル重合開始剤を使用

することができる。紫外線または可視光を照射してゲル電解質を作製する場合、以下の光重合開始剤を用いることができるがこれらに限定されるものではない。例えば、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、 α -ヒドロキシケトン系、ミヒラーケトン系、ベンジル系、ベンゾイン系、
5 ベンゾインエーテル系、ベンジルジメチルケタール系のカルボニル化合物開始剤などが挙げられる。

また、加熱によりゲル電解質を作製する場合、以下の熱重合開始剤を用いることができるがこれらに限定されるものではない。例えば、過酸化ベンゾイル (BPO)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル (A
10 IBN) などが挙げられる。

本発明の電池は、予め用意した負極および正極それぞれにイオン伝導性ゲル電解質層を形成し、両者を重ね合わせることで、あるいは予め負極と正極の間にセパレータ基材を載置し、その後モノマーと有機溶媒とリチウム塩、必要に応じてラジカル重合開始剤とを混合した溶液を注入し、
15 重合させることによって作製することが可能であるが、これらに限定されるものではない。

セパレータ基材を使用する場合、その基材にはポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステルなどの有機電解液中で化学的に安定なポリマーの微多孔質膜か、これらポリマー繊維のシート (ペーパー、不織布など)
20 が好ましい。これら基材は透気度が $1 \sim 500 \text{ sec/cm}^3$ であれば、低い電池内部抵抗を維持しつつ電池内部短絡を防ぐだけの強度を実現で

きるため好ましい。

本発明で使用される負極活物質である炭素質材料は、電気化学的にリチウムを挿入／脱離し得る材料が好ましい。リチウムの挿入／脱離する電位が金属リチウムの析出／溶解電位に近い場合、高エネルギー密度電池を構成できるので特に好ましい。更にリチウムイオン伝導性ポリマー電解質を形成するためのラジカル反応を効果的に行うために、非晶質炭素を表面に付着させた黒鉛粒子が使用される。

本発明の炭素材料においては、BET法により測定される比表面積に関わる細孔が、非晶質炭素の付着によってある程度塞がれており、比表面積が $1 \sim 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲の多孔性を有することが好ましい。比表面積がこの範囲より大きくなると、有機溶媒にリチウム塩を溶解した有機電解液との接触面積も大きくなり、それらの分解反応が起こりやすくなるため好ましくない。比表面積がこの範囲より小さくなると、電解質との接触面積も小さくなるため、電気化学的反應速度が遅くなり、電池の負荷特性が低くなるので好ましくない。

付着方法としては、黒鉛粒子をタール、ピッチなどの石炭系重質油、または重油などの石油系重質油に浸漬して引き上げ、炭化温度以上へ加熱して重質油を分解し、必要に応じて同炭素材料を粉碎することによって得られる。このような処理により、充電時に負極で起こる有機溶媒、リチウム塩の分解反応が有意に抑制されるため、充放電サイクル寿命を改善し、また同分解反応によるガス発生を抑止することが可能となる。

本発明では、リチウムを含有する金属酸化物を正極活物質として使用することができる。例えば、 $Li_a(A)_b(B)_cO_2$ （ここで、Aは遷移金属元素の1種または2種以上の元素である。Bは周期律表IIIB、IVBおよびVB族の非金属元素および半金属元素、アルカリ土類金属、
5 Zn、Cu、Tiなどの金属元素の中から選ばれた1種または2種以上の元素である。a、b、cはそれぞれ $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq b + c \leq 1.30$ 、 $0 < c$ である）で示される層状構造の複合酸化物もしくはスピネル構造を含む複合酸化物の少なくとも1つから選ばれることが好ましい。

10 代表的な複合酸化物は $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ および $LiNi_{1-x}M_xO_2$ （ただしMは遷移金属元素）、 $LiCo_xNi_{1-x}O_2$ （ $0 < x < 1$ ）などが挙げられる。これらのいずれかを用いて負極活物質に炭素質材料を用いた場合に炭素質材料自身の充電・放電に伴う電圧変化（約1V vs. Li/Li+）が起こっても十分に実用的な
15 作動電圧を得ることができる。さらに電池の充電・放電反応に必要なLiイオンが電池を組み立てる前から、例えば $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ などの形で予め電池内に含有させることができる。

正極、負極は基本的には正極活物質、負極活物質をバインダーにて固定化したそれぞれの活物質層を集電体となる金属箔上に形成したものである。前記集電体となる金属箔の材料としては、アルミニウム、ステン
20 レス、チタン、銅、ニッケルなどであるが、電気化学的安定性、延伸性

および経済性を考慮すると、正極用にはアルミニウム箔、負極用には銅箔が好ましい。

なお、本発明では正極、負極集電体の形態は金属箔を主に示すが、その他の形態としては、メッシュ、エキスパンドメタル、ラス体、多孔体
5 あるいは樹脂フィルムに電子伝導材をコートしたものなどが挙げられるがこれに限定されるものではない。

正極、負極の作製に当たって必要であれば黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチエンブラック、炭素繊維、導電性金属酸化物などの化学的に安定な導電材を活物質と組み合わせて使用し、電子伝
10 導を向上させることができる。

また、正極、負極の作製に当たって必要であればバインダーを用いることもできる。バインダーは化学的に安定で、適当な溶媒には溶けるが有機電解液には冒されない熱可塑性樹脂の中から選ばれる。多くの樹脂が知られているが、例えば有機溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン
15 (NMP) に選択的に溶けるが有機電解液には安定なポリフッ化ビニリデン (PVDF) が好んで使用される。

他に使用され得る熱可塑性樹脂は、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、フッ化ビニル、クロロプレン、ビニルピリジンおよびその誘導体、塩化ビニリデン、エチレン、プロピレン、環状ジエン (例えばシクロペンタジエン、1,3-シクロヘキサジエンなど) などの重
20 合体および共重合体である。溶液に代わってバインダー樹脂の分散液で

もよい。

電極は、活物質と必要であれば、導電材とをバインダー樹脂の溶液で混練してペーストをつくり、これを金属箔に適当なコーターを用いて均一な厚みで塗布し、乾燥後プレスすることによって作製される。活物質

- 5 層のバインダーの割合は必要最低限とすべきであり、活物質重量に対して一般に1～15重量部で十分である。導電材を使用する場合は、導電材の量は活物質重量に対して2～15重量部が一般的である。

- このようにして作製された電極は、イオン伝導性ゲル電解質層と電極活物質層とが一体に形成され、イオン伝導性ゲル層はイオン伝導性ポリ
- 10 マーマトリックス中にリチウム塩を含む有機電解液を含浸もしくは保持させたものである。このような層はマクロ的には固体状態であるが、ミクロ的にはリチウム塩溶液が連続相を形成し、溶媒を用いないイオン伝導性ポリマー電解質よりも高いイオン伝導度を示す。イオン伝導性ゲル電解質層はポリマーマトリックスのモノマーをリチウム塩含有有機電解
- 15 液との混合物の形で、それぞれ熱重合や光重合などの方法により重合して作製される。

- 作製した電池は、鉄にニッケルめっきを施したものやアルミニウム製の円筒缶、角型缶、または、アルミニウム箔に樹脂をラミネートしたフィルムを外装材として用いることができるがこれらに限定されるもので
- 20 はない。

(実施例)

以下の実施例は例証目的であって本発明の限定を意図しない。

実施例 1

以下の工程にて実施例 1 の電池を作製した。

a) 負極の作製

- 5 黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料粉末（平均粒径 $1.2 \mu\text{m}$ 、比表面積 $2 \text{m}^2/\text{g}$ ） 100 重量部とバインダーの P V D F とを重量比で $100 : 9$ となるように混合し、溶剤として N M P を適量加え混練して負極材ペーストを得た。これを $18 \mu\text{m}$ の C u 箔上に塗布し乾燥後プレスして負極シートを得た。この負極を $30 \times 30 \text{mm}$ に裁断し
- 10 N i 集電タブを溶接して負極を得た。なお、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料粉末は、次のようにして得た。塊状の人造黒鉛（中心粒径 $D_{50} = 7.5 \mu\text{m}$ 、粒度分布 $0.1 \sim 150 \mu\text{m}$ 、 $d_{002} = 0.336 \text{nm}$ 、 $L_c = 100 \text{nm}$ 、 $L_a = 97 \text{nm}$ 、比表面積 $= 10.5 \text{m}^2/\text{g}$ 、R 値 $= 0.26$ 、真比重 $= 2.25 \text{g}/\text{cm}^3$ ） 50g とあ
- 15 らかじめ一次キノリン不溶分を除去した軟化点 80°C のコールタールピッチ（キノリン不溶分トレース、トルエン不溶分 30% ） 100g とを 500ml のセパラブルフラスコに入れ、 200°C 、常圧で 2 時間攪拌混合し、粗製ピッチ被覆黒鉛を得た。得られた粗製ピッチ被覆黒鉛 1 部
- 20 に対してトルエン 1 部を加え、攪拌下に 80°C で 1 時間洗浄処理した後、濾過して、精製ピッチ被覆黒鉛を得た。この精製ピッチ被覆黒鉛の中心粒径 D_{50} を測定したところ、 $7.7 \mu\text{m}$ であった。芯材としての黒鉛の

中心粒径 D_{50} は、 $7.5\mu\text{m}$ であったので、ピッチ層の厚みは $0.1\mu\text{m}$ であった。

b) 負極側ゲル電解質層の形成

ECとGBLとEMCとの1:1:1体積比混合溶媒に LiBF_4 を1.5 mol/lの濃度になるように溶解して有機電解液を得た。

この有機電解液92重量%に、分子量7500~9000の3官能ポリエーテルポリオールアクリル酸エステル5重量%とビニレンカーボネート3重量%を混合し、更に光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを上記溶液に対して1000ppm添加して10 プレカーサー溶液を得た。

次にa)で得た負極と、セパレータ基材であるポリエチレン微多孔膜(厚み $25\mu\text{m}$ 、透気度 $380\text{sec}/\text{cm}^3$)にプレカーサー溶液を含浸した。

このようにプレカーサー溶液で含浸した負極上に同じくプレカーサー溶液で含浸したセパレータ基材を積層し、波長 365nm 、強度 $30\text{mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を3分間照射し、負極と一体化したゲル電解質層を形成した。

c) 正極の作製

平均粒径 $7\mu\text{m}$ の LiCoO_2 を100重量部と、導電材のアセチレンブラック5重量部とバインダーのPVDFを5重量部とを混合し、溶剤としてNMPを適量加え混練して正極材ペーストを得た。これを20 m

mのAl箔上に塗布し乾燥後プレスして正極シートを得た。この正極を
30×30mmに裁断しAl集電タブを溶接して正極を得た。

d) 正極側ゲル電解質層の形成

正極側にも、負極側に使用したプレカーサー溶液を用いた。この液を

- 5 b) で得た正極に含浸し、その上から波長365nm、強度30mW/cm²の紫外線を3分間照射し、正極と一体化したゲル電解質層を形成した。

e) 電池の組立て

- 上で得たゲル電解質層と一体化した負極および正極のゲル電解質層を
10 内側にして張り合わせ、Alラミネート樹脂フィルムで封止して電池を完成させた。

(実施例2)

以下の工程にて実施例2の電池を作製した。

a) 負極の作製

- 15 黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料粉末（平均粒径12μm、比表面積2m²/g）100重量部とバインダーのPVDFとを重量比で100：9となるように混合し、溶剤としてNMPを適量加え混練して負極材ペーストを得た。これを18μmのCu箔上に塗布し乾燥後プレスして負極シートを得た。

- 20 この負極を30×30mmに裁断しNi集電タブを溶接して負極を得た。

b) 負極側ゲル電解質層の形成

ECとGBLとの3:7体積比混合溶媒に LiBF_4 を 1.8 mol/l の濃度になるように溶解して有機電解液を得た。

この有機電解液95重量%に、分子量7500~9000の3官能ポリエーテルポリオールアクリル酸エステル2.5重量%と分子量2500~3000の単官能ポリエーテルポリオールアクリル酸エステル0.5重量%とビニレンカーボネート2重量%を混合し、更に光重合開始剤として2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを上記溶液に対して1000ppm添加してプレカーサー溶液を得た。

次にa)で得た負極と、セパレータ基材であるポリエステル不織布(厚み $20\ \mu\text{m}$ 、透気度 $180\ \text{sec/cm}^3$)にプレカーサー溶液を含浸した。

このようにプレカーサー溶液で含浸した負極上に同じくプレカーサー溶液で含浸したセパレータ基材を積層し、波長 $365\ \text{nm}$ 、強度 $30\ \text{mW/cm}^2$ の紫外線を3分間照射し、負極と一体化したゲル電解質層を形成した。

c) 正極の作製

平均粒径 $7\ \mu\text{m}$ の $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_2$ を100重量部と、導電材のアセチレンブラック5重量部とバインダーのPVDFを5重量部とを混合し、溶剤としてNMPを適量加え混練して正極材ペーストを得た。これを $20\ \mu\text{m}$ のAl箔上に塗布し乾燥後プレスして正極シートを得た。

この正極を 30×30 mm に裁断し Al 集電タブを溶接して正極を得た。

d) 正極側ゲル電解質層の形成

正極側にも、負極側に使用したプレカーサー溶液を用いた。この液を

b) で得た正極に含浸し、その上から波長 365 nm、強度 30 mW/

5 cm^2 の紫外線を 3 分間照射し、正極と一体化したゲル電解質層を形成した。

e) 電池の組立て

上で得たゲル電解質層と一体化した負極および正極のゲル電解質層を内側にして張り合わせ、Al ラミネート樹脂フィルムで封止して電池を

10 完成させた。

比較例 1

実施例 1 の a) の黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料粉末 (平均粒径 $12 \mu\text{m}$ 、比表面積 $2 \text{m}^2/\text{g}$) を使用し、b) を下記のようにすること以外は、実施例 1 と同様にして比較例 1 の電池を完成さ

15 せた。

EC と GBL と EMC との $1:1:1$ 体積比混合溶媒に LiBF_4 を $1.5 \text{mol}/1$ の濃度になるように溶解して有機電解液を得た。

この有機電解液 95 重量%に、分子量 $7500 \sim 9000$ の 3 官能ポリエーテルポリオールアクリル酸エステル 5 重量%を混合し、更に光重合開始剤として 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノンを上
20 記溶液に対して 1000ppm 添加してプレカーサー溶液を得た。

次に a) で得た負極と、セパレータ基材であるポリエチレン微多孔膜（厚み $25 \mu\text{m}$ 、透気度 $380 \text{ sec}/\text{cm}^3$ ）にプレカーサー溶液を含浸した。

このようにプレカーサー溶液で含浸した負極上に同じくプレカーサー溶液で含浸したセパレータ基材を積層し、波長 365 nm 、強度 $30 \text{ mW}/\text{cm}^2$ の紫外線を 3 分間照射し、負極と一体化したゲル電解質層を形成した。

これら実施例 1、2 および比較例 1 の電池を 2.5 mA の一定電流値で電池電圧が 4.1 V になるまで充電し、 4.1 V に到達後は一定電圧で総充電時間が 12 時間になるまで充電した。放電は電池電圧が 2.75 V になるまで 5 mA の一定電流値で行った。この時の初回の充放電容量と効率を表 1 にまとめた。また、100 サイクルまで同条件で充放電を行った時の放電容量の推移を図 1 に示した。

表 1

	充電容量(mAh)	放電容量(mAh)	充放電効率(%)
実施例 1	31	25	80.6
実施例 2	32	27	84.4
比較例 1	33	20	60.6

15

表 1 からわかるように、実施例 1、2 に比べて比較例 1 の電池の放電容量および初回の充放電効率は、大幅に低いものとなった。これは、重合（架橋）反応性の高いビニレンカーボネートが入っていないのと、

負極活物質に黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料粉末を用いていないため、光重合開始剤が電極活物質材料に消費され、残存モノマーが比較例 1 の電池内に多く残ってしまったからである。また、図 1 からわかるように、残存モノマーの影響で充放電サイクル寿命も比較例 1 の電池は短くなってしまっている。

実施例 3

以下の工程にて実施例 3 の電池を作製した。

a) 負極の作製

黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料粉末（平均粒径 $100 \mu\text{m}$ 、比表面積 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ） 100 重量部とバインダーの PVDF とを重量比で $100 : 9$ となるように混合し、溶剤として NMP を適量加え混練して負極材ペーストを得た。これを $18 \mu\text{m}$ の Cu 箔上に塗布し乾燥後プレスして負極シートを得た。

この負極を $30 \times 30 \text{ mm}$ に裁断し Ni 集電タブを溶接して負極を得た。

b) 正極の作製

平均粒径 $7 \mu\text{m}$ の LiMn_2O_4 を 100 重量部と、導電材のアセチレンブラック 5 重量部とバインダーの PVDF を 5 重量部とを混合し、溶剤として NMP を適量加え混練して正極材ペーストを得た。これを $20 \mu\text{m}$ の Al 箔上に塗布し乾燥後プレスして正極シートを得た。この正極を $30 \times 30 \text{ mm}$ に裁断し Al 集電タブを溶接して正極を得た。

c) ゲル電解質のプレカーサー溶液調製

ECとGBLと1,4-ジメトキシブタンとの30:65:5重量比混合溶媒にLiPF₆を2mol/lの濃度になるように溶解して有機電解液を得た。

- 5 この有機電解液90重量%に、分子量7500~9000の3官能ポリエーテルポリオールアクリル酸エステル3.5重量%と分子量220~300の単官能ポリエーテルポリオールアクリル酸エステル2.5重量%とビニレンカーボネート4重量%を混合し、更に熱重合開始剤としてBPOを上記溶液に対して0.5%添加してプレカーサー溶液を得た。

10 d) 電池の組立て

上記で得られた負極と正極との間にセパレータ基材であるポリエステル不織布(厚み20μm、透気度180sec/cm³)を挟み、外装材であるAlラミネート樹脂フィルム製の袋にそれらを挿入し、c)で得られたプレカーサー溶液を注入しその袋を封止した。それを80°Cで7

- 15 2時間加熱処理して電池を完成させた。

比較例2

実施例3のc)が以下であること以外は実施例3と同様にして比較例2の電池を完成させた。

- 20 ECとGBLとの30:70重量比混合溶媒にLiPF₆を2mol/lの濃度になるように溶解して有機電解液を得た。

この有機電解液90重量%に、分子量7500~9000の3官能ポ

リエーテルポリオールアクリル酸エステル 2.5 重量%と分子量 220 ~ 300 の単官能ポリエーテルポリオールアクリル酸エステル 1.5 重量%とビニレンカーボネート 6 重量%を混合し、更に熱重合開始剤として BPO を上記溶液に対して 0.5 % 添加してプレカーサー溶液を得た。

- 5 これら実施例 3 および比較例 2 の電池の充電は、各サイクルとも 2.5 mA の一定電流値で電池電圧が 4.1 V になるまで充電し、4.1 V に到達後は一定電圧で総充電時間が 12 時間になるまで充電した。放電は電池電圧が 2.75 V になるまで 5 mA、10 mA、15 mA、25 mA の各定電流値で行った。この時の各放電電流値に対する放電容量の結果を図 2 に示した。

- 10 図 2 からわかるように、比較例 2 の電池は架橋型高分子：ビニレンカーボネートの重量比が 40 : 60 となっており、ビニレンカーボネートが 50 : 50 よりも多くなると重合（架橋）反応性が高くなりすぎたため、電池内部の抵抗が高くなり、高負荷での放電特性が低くなったものである。また、1,4-ジメトキシブタンの添加による電池内部の抵抗低減の効果もあることがわかる。

実施例 4 ~ 7、比較例 3、4

- 20 実施例 1 の b) の有機電解液：3 官能モノマー：ビニレンカーボネートの重量比を表 2 のように調製し、それぞれ実施例 4 ~ 7 と比較例 3 と 4 の電池を作製し 25 mA の放電電流値で放電したときの電池の放電容量も表 2 にまとめた。

表 2

	ゲル電解質の組成 (重量%)			25mA の電流値 での放電容量 (mAh)
	有機電解 液	3官能モノマ ー	ビニレンカ ーボネート	
実施例 4	98	1.5	0.5	20
実施例 5	95	2.5	2.5	20
実施例 6	90	7	3	19
実施例 7	85	10	5	18
比較例 3	83	10	7	11
比較例 4	70	20	10	8

表 2 からわかるように、有機電解液：3官能モノマーとビニレンカ
ーボネートとを合わせたポリマー成分の比が 85：15 より有機電解液
5 が多く保液されるゲル電解質を用いた電池では、優れた高負荷放電特性
を有していることがわかる。

本発明によれば、初期特性およびサイクル特性が改善されたリチウム
ポリマー二次電池を提供できる。また、架橋型高分子が、高分子鎖中に
10 エチレンオキシド (EO) 単位単独または EO 単位とプロピレンオキシ
ド (PO) 単位の両方を含む 3 官能ポリエーテルポリオール (メタ)
アクリル酸エステルの重合体もしくは共重合体を含んでいることにより、
電解液の保液性に優れ、液漏れなどのない信頼性の高いリチウムポリマ
ー二次電池を提供できる。

15 さらに、ゲル電解質中の有機溶媒に少なくとも 1, 3-ジメトキシブ

タンおよび／または1,4-ジメトキシブタンを含有させることにより、多孔質電極の細孔内での電解質の浸透性が向上し、電池の負荷特性が改善されたりチウムポリマー二次電池を提供できる。

請 求 の 範 囲

1. 黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料を活物質とする負極と、電解質層と、リチウムを含有する金属酸化物を少なくとも活物質とする正極とを備え、前記電解質層がビニレンカーボネート由来の単位を含む重合体と有機溶媒とリチウム塩とを含有しているリチウムポリマー二次電池。
2. 重合体が、重合体を形成するためのモノマー総重量に対して50～30%の割合でビニレンカーボネートを含むモノマーを重合させることにより得られる請求項1に記載のリチウムポリマー二次電池。
3. 電解質層中の重合体と、有機溶媒にリチウム塩を溶解した有機電解液との重量比が15：85から2：98である請求項1に記載のリチウムポリマー二次電池。
4. リチウムを含有する金属酸化物が LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 および $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ （ただしMは遷移金属元素）のいずれかである請求項1に記載のリチウムポリマー二次電池。
5. 有機溶媒が1,3-ジメトキシブタンと1,4-ジメトキシブタンのうち少なくとも1種を含有している請求項1に記載のリチウムポリマー二次電池。

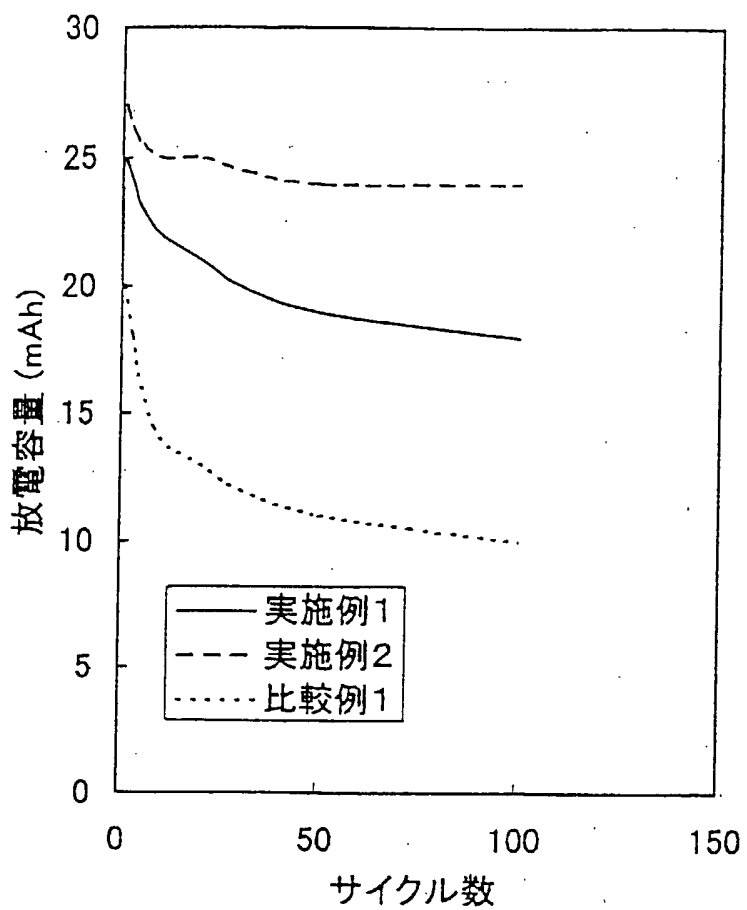


図 1

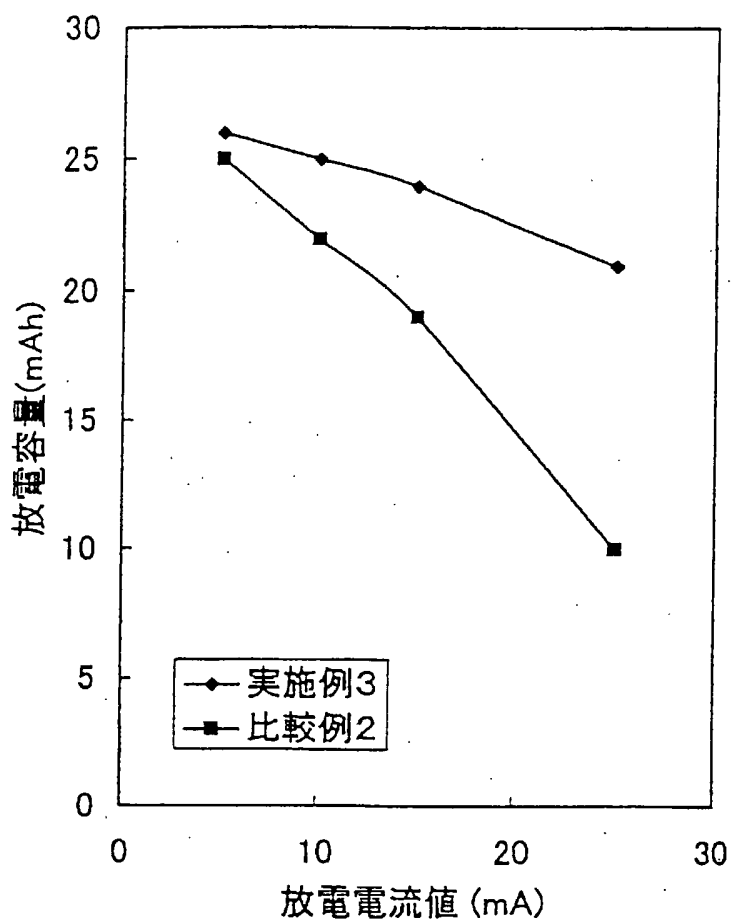


図 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03638

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01M10/40, 4/58		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01M10/40, 4/58		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-96832 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 April, 1999 (09.04.99), Par. Nos. [0020], [0023], [0035], [0045], [0050] (Family: none)	1-5
Y	JP 10-334945 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 18 December, 1998 (18.12.98), Claims 1, 2, 5; Par. No. [0036] (Family: none)	1-5
Y	JP 11-111265 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 23 April, 1999 (23.04.99), Par. No. [0070] (Family: none)	1, 4, 5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 01 July, 2002 (01.07.02)		Date of mailing of the international search report 16 July, 2002 (16.07.02)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03638

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 924789 A1 (Sharp Kabushiki Kaisha), 23 June, 1999 (23.06.99), Claims 4, 12 & US 6132906 A & JP 11-176469 A	1-5
Y	EP 713256 A1 (Sharp Kabushiki Kaisha), 22 May, 1996 (22.05.96), Claim 14 & US 5576121 A & JP 8-124559 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40, 4/58

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M10/40, 4/58

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2002年
日本国登録実用新案公報	1994-2002年
日本国実用新案登録公報	1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-96832 A (旭硝子株式会社) 1999. 04. 09, 【0020】, 【0023】, 【0035】, 【0045】, 【0050】 (ファミリーなし)	1-5
Y	JP 10-334945 A (旭硝子株式会社) 1998. 12. 18, 【請求項1】, 【請求項2】, 【請求項5】, 【0036】 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願


の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
01.07.02

国際調査報告の発送日
16.07.02

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 原 賢一 
 4 X 3033
 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-111265 A (旭硝子株式会社) 1999. 0 4. 23, 【0070】 (ファミリーなし)	1, 4, 5
Y	EP 924789 A1 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 199 9. 06. 23, claim 4, 12 & US 6132906 A & JP 11-176469 A	1-5
Y	EP 713256 A1 (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 199 6. 05. 22, claim 14 & US 5576121 A & JP 8-124559 A	1-5