

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4014816号

(P4014816)

(45) 発行日 平成19年11月28日(2007.11.28)

(24) 登録日 平成19年9月21日(2007.9.21)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 10/36 (2006.01)
 HO 1 M 10/00 1 1 0
 HO 1 M 10/00 1 0 3

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2001-114742 (P2001-114742)	(73) 特許権者	000005049
(22) 出願日	平成13年4月13日(2001.4.13)		シャープ株式会社
(65) 公開番号	特開2002-313425 (P2002-313425A)		大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
(43) 公開日	平成14年10月25日(2002.10.25)	(74) 代理人	100065248
審査請求日	平成15年12月12日(2003.12.12)		弁理士 野河 信太郎
		(74) 代理人	100102277
			弁理士 佐々木 晴康
		(74) 代理人	100103296
			弁理士 小池 隆彌
		(74) 代理人	100073667
			弁理士 木下 雅晴
		(72) 発明者	西村 直人
			大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号
			シャープ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムポリマー二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項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からなるリチウムポリマー二次電池であって、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、前記架橋体が、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架橋体を含有していることを特徴とするリチウムポリマー二次電池。

【請求項2】

前記電解質層中の架橋体と、前記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15:85~2:98であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項3】

前記電解質層中の架橋体におけるビニレンカーボネートの含有率が前記架橋体総重量に対して50~30%であることを特徴とする請求項1または2に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項4】

前記リチウムを含有する金属酸化物がLiCoO₂、LiNiO₂、LiMn₂O₄およびLiNi_{1-x}M_xO₂(ただしMは遷移金属元素)のいずれかであることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項5】

10

20

前記有機溶媒が 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 種を含有していることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 6】

前記架橋体が、紫外線照射によって、前記正極または前記負極存在下で架橋していることを特徴とする請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 7】

前記炭素材料の比表面積が、 $1 \sim 5 \text{ m}^2$ の範囲であることを特徴とする請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載のリチウムポリマー二次電池。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン伝導性ポリマーを用いたリチウムポリマー二次電池に関し、更に詳しくは、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多孔質負極と、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する電解質層とを用いたリチウムポリマー二次電池に関するものである。

【0002】

【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。

20

【0003】

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、液漏れ等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ている。そのためリチウム二次電池の重量や厚みは、その外装材である金属缶の重量・厚みに制限されている。

そこで現在、電解質に液体を用いないリチウムポリマー二次電池の開発が盛んに行われている。この電池は電解質が固体であるため電池の封止が容易となり、外装材にアルミラミネートフィルムなどの非常に軽くて薄い素材を使用することが可能となり、更なる電池の軽量化、薄型化が可能となってきている。

30

リチウムポリマー二次電池は、電解質にリチウムイオン伝導性ポリマーあるいはリチウムイオン伝導性ゲルを用いた電池である。例えば特開平 6 - 223842 号公報では、ビニレンカーボネート系のモノマーをラジカル重合させることにより、有機溶媒を含まないリチウムイオン伝導性ポリマーが作製でき、これらは他のリチウムイオン伝導性ポリマーに比べて、高いイオン伝導度を有するという提案がなされている。特開平 5 - 25353 号公報では、ポリメトキシオキシアルキレン鎖を有するエステル化合物とビニレンカーボネートとの共重合体に無機塩を含有させた固体電解質が他のイオン伝導性ポリマーに比べて、高いイオン伝導度を示すという提案がなされている。しかしながらこれら有機溶媒を含まないリチウムイオン伝導性ポリマーは、有機溶媒を含むリチウムイオン伝導性ゲルに比べるとまだ、十分なイオン伝導度が得られていない。

40

また、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。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。

50

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながらこれら組合せを、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場合によっては有機溶媒を含ませて架橋して得られ、その架橋方法は、熱や可視光、紫外線、電子線などの照射により架橋する方法がほとんどである。その際、架橋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および架橋するだけでなく、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、電解液の染み出し等を引き起こすという問題がある。

10

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明のリチウムポリマー二次電池は、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多孔質負極と、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多孔質正極とからなるリチウムポリマー二次電池において、電解質層に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ゲル電解質を用いることによって、上記課題が解決したものである。

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多孔質負極と、ビニル基を有するモノマーとビニレンカーボネートとを共重合（架橋）させることにより、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、電池内にモノマーが残存するのを防ぎ、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ものと推察できる。さらに、ビニレンカーボネートを用いることにより、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が生成するため、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ものと考えられる。特に紫外線照射によって架橋する場合、多孔質正極あるいは多孔質負極の細孔内部の電解質層の架橋は、光が届かないためモノマーの反応性が低くなる。従ってビニレンカーボネートと共重合させるのが、効果的である。

20

30

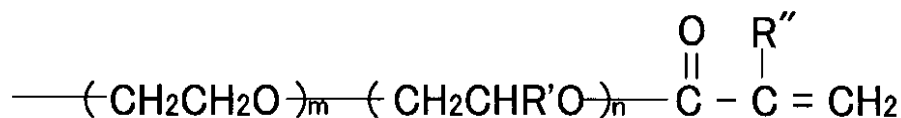
【0006】

また、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することと、重合体が三次元架橋構造を形成するように重合部位に関して多官能である方が好ましい。その典型的なモノマーはポリエーテルポリオール末端ヒドロキシル基をアクリル酸またはメタクリル酸（集成的に「（メタ）アクリル酸」という。）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等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5-109311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。

40

【0007】

【化1】



【0008】

(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3~5である。)

本発明のリチウムポリマー二次電池は、電解質層中の架橋体におけるビニレンカーボネートの含有率が架橋体総重量に対して50~30%であることが好ましい。ビニレンカーボネートが50%よりも多くなると重合(架橋)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る、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。

10

【0009】

また、ゲル電解質に使用できる有機溶媒としては、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。

20

【0010】

特に、炭素質材料を負極活物質に用いた場合、電解液の分解が少ないため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。

30

溶質となるリチウム塩は、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(COCF₃)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、およびそれらを組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0.8~2.5mol/lであるのが好ましい。0.8mol/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、2.5mol/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。

40

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明のリチウムポリマー二次電池の実施の形態において、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には十分であるが、経時的に電解液が分離してしみ出すほど過剰であってはならない。これは一般にモノマー/電解液の重量比を20/80~2/98の範囲とすることによって達成することができる。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(架橋)して得る場合、ラジカル重合開始剤を使用することが

50

できる。紫外線および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、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等が挙げられる。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 (AIBN) 等が挙げられる。

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、場合によってはラジカル重合開始剤とを混合した溶液を注入し、重合(架橋)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、ポリエステル等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、不織布等)が好ましい。これら基材は透気度が $1 \sim 500 \text{ sec/cm}^3$ であることが、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有しているため好ましい。

【0012】

本発明で使用でき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、より好ましい炭素質材料として、非晶質炭素を表面に付着させた黒鉛粒子が挙げられる。この付着方法としては、黒鉛粒子をタール、ピッチ等の石炭系重質油、または重油等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質材料を粉砕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制することが可能となる。

【0013】

なお、本発明の炭素質材料においては、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、電気化学的反応速度が遅くなり、電池の負荷特性が低くなるので好ましくない。

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。特に、 $\text{Li}_a(\text{A})_b(\text{B})_c\text{O}_2$ (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、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。

代表的な複合酸化物は 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)、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$)などが挙げられ、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 1 V vs. Li/Li^+)が起こっても十分に実用的な作動電圧を示すこと、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 等の形で既に電池内に含有されている利益を有する。

正極、負極は基本的には正極、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

10

20

30

40

50

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、多孔体あるいは樹脂フィルムに電子伝導材をコートしたもの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、ケッチェンブラック、炭素繊維、導電性金属酸化物等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(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等)などの重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液との混合物の形で、それぞれ熱重合や光重合等の方法により重合して作製される。

【0014】

作製した電池は、鉄にニッケルめっきを施したもの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はない。

【0015】

(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。

【0016】

(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

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 $2\text{m}^2/\text{g}$)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) 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 1.5mol/l の

10

20

30

40

50

濃度になるように溶解して有機電解液を得た。

【0017】

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添加してプレカーサー溶液を得た。

【0018】

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 μ m、透気度380sec/cm³)にプレカーサー溶液を含浸した。

【0019】

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30mW/cm²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 μ mのLiCoO₂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20mm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。

【0020】

(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

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 μ m、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18 μ 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30×30mm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LiBF₄を1.8mol/lの濃度になるように溶解して有機電解液を得た。

【0021】

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。

【0022】

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 μ m、透気度180sec/cm³)にプレカーサー溶液を含浸した。

【0023】

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30mW/cm²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。

10

20

30

40

50

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 $30 \times 30 \text{mm}$ 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 365nm 、強度 $30 \text{mW}/\text{cm}^2$ 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完成させた。

【0024】

(比較例1)

実施例 1 の a) の負極活物質が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 $2 \text{m}^2/\text{g}$) であり、b) が下記であること以外は、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 $1.5 \text{mol}/\text{l}$ の濃度になるように溶解して有機電解液を得た。

【0025】

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記溶液に対して 1000ppm 添加してプレカーサー溶液を得た。

【0026】

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。

【0027】

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。

これら実施例 1、2 および比較例 1 の電池を 2.5mA の一定電流値で電池電圧が 4.1V になるまで充電し、 4.1V 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 2.75V になるまで 5mA 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。

【0028】

【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

【0029】

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

10

20

30

40

50

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。

【 0 0 3 0 】

(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 $12 \mu\text{m}$ 、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 N i 集電タブを溶接して負極を得た。

10

b) 正極の作製

平均粒径 $7 \mu\text{m}$ の L i M n ₂ O 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 P V D F を 5 重量部とを混合し、溶剤として N M P 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 A l 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 A l 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

E C と G B L と 1 , 4 - ジメトキシブタンとの 30 : 65 : 5 重量比混合溶媒に L i P F ₆ を 2 mol / l の濃度になるように溶解して有機電解液を得た。

20

【 0 0 3 1 】

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 B P O 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。

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 $20 \mu\text{m}$ 、透気度 $180 \text{sec} / \text{cm}^3$) を挟み、外装材である A l 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 で 72 時間加熱処理して電池を完成させた。

30

【 0 0 3 2 】

(比較例 2)

実施例 3 の工程 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。

【 0 0 3 3 】

E C と G B L との 30 : 70 重量比混合溶媒に L i P F ₆ を 2 mol / l の濃度になるように溶解して有機電解液を得た。

【 0 0 3 4 】

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 B P O 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。

40

【 0 0 3 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。

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 (

50

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。

【0036】

(実施例4~7、比較例3、4)

実施例1の工程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と表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25mA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。

【0037】

【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

10

20

【0038】

表2からもわかるように、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。

【0039】

【発明の効果】

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粉末を活物質とする多孔質負極と、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多孔質正極とからなり、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させることにより、初期特性およびサイクル特性が改善されたりチウム

30

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(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、液漏れ等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。

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。

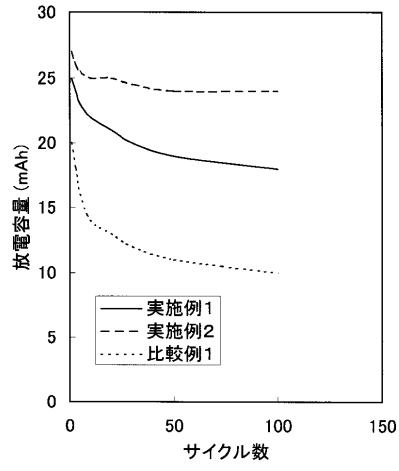
【図面の簡単な説明】

【図1】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。

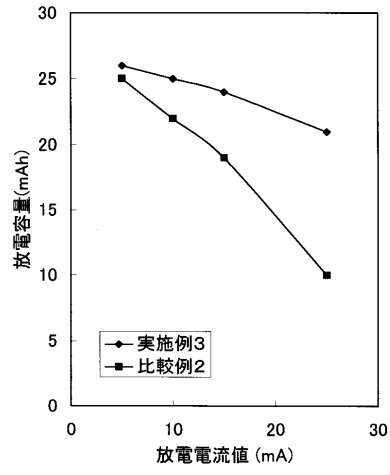
40

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

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 宇井 幸一
大阪府大阪市阿倍野区长池町2-2番2-2号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 松田 雅子
大阪府大阪市阿倍野区长池町2-2番2-2号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 西島 主明
大阪府大阪市阿倍野区长池町2-2番2-2号 シャープ株式会社内
- (72)発明者 虎太 直人
大阪府大阪市阿倍野区长池町2-2番2-2号 シャープ株式会社内

審査官 松岡 徹

- (56)参考文献 特開平11-176469(JP,A)
特開平10-334945(JP,A)
特開平11-096832(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 10/40