

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4412808号  
(P4412808)

(45) 発行日 平成22年2月10日 (2010. 2. 10)

(24) 登録日 平成21年11月27日 (2009. 11. 27)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 10/0565 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 0

H O 1 M 10/052 (2010. 01)

H O 1 M 10/00 1 0 2

H O 1 M 4/13 (2010. 01)

H O 1 M 4/02 1 0 1

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62 Z

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-139968 (P2000-139968)  
 (22) 出願日 平成12年5月12日 (2000. 5. 12)  
 (65) 公開番号 特開2001-319694 (P2001-319694A)  
 (43) 公開日 平成13年11月16日 (2001. 11. 16)  
 審査請求日 平成19年5月11日 (2007. 5. 11)

(73) 特許権者 000005821  
 パナソニック株式会社  
 大阪府門真市大字門真1006番地  
 (74) 代理人 100072431  
 弁理士 石井 和郎  
 (74) 代理人 100117972  
 弁理士 河崎 真一  
 (72) 発明者 森垣 健一  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内  
 (72) 発明者 渡辺 和▲ひろ▼  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下  
 電器産業株式会社内

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】

リチウム含有複合酸化物を含む正極と、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な炭素材料、合金、酸化物、窒化物のうちのいずれかを含む負極および前記正極と負極との間に介在するセパレータとからなるリチウムポリマー二次電池であって、

前記正極、負極およびセパレータは、ゲル化ホストポリマーおよび有機電解液を含んでおり、

前記正極に含まれるゲル化ホストポリマー材料の重量を  $W_p$ 、前記負極に含まれるゲル化ホストポリマー材料の重量を  $W_n$ 、前記セパレータに含まれるゲル化ホストポリマー材料の重量を  $W_s$  とするとき、 $W_p$ 、 $W_n$  および  $W_s$  が下記 (1) ~ (4) の関係を有するリチウムポリマー二次電池。

(1)  $W_s < W_n < W_p$ (2)  $20 \leq W_p / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$ (3)  $20 \leq W_n / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$ (4)  $20 \leq W_s / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$ 

【請求項 2】

前記ゲル化ホストポリマー材料が、アルキレンオキシド基を主鎖および分岐鎖に含むポリアクリレートまたはポリメタクリレートを主材料とする重合体、あるいはブロック共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 3】

前記ゲル化ホストポリマー材料が、カーボネイト基を主鎖および分岐鎖に含むポリウレタンを主材料とする重合体、あるいは共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 4】

前記ゲル化ホストポリマー材料が、フッ化ビニリデンを主材料とする重合体、あるいは共重合体であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムポリマー二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム含有複合酸化物を活物質としゲル化ホストポリマーを含有する正極と、リチウムの挿入・脱離が可能な炭素材料、合金、酸化物、窒化物を活物質とし前記と同種のゲル化ホストポリマーを含有する負極と、有機電解液を同種のゲル化ホストポリマーで保持したゲルポリマー電解質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。

10

【0002】

【従来の技術】

有機電解液を用い、炭素材料を負極活物質、リチウム含有複合酸化物を正極活物質とするリチウムイオン二次電池は、水溶液系の二次電池に比べて電圧、エネルギー密度が高く、かつ低温特性が優れている。また、負極に金属リチウムを用いていないことから電池としてのサイクル安定性、安全性にも優れており、急速に実用化されている。さらに、有機電解液を含有保持するゲル化ポリマー電解質を用いたリチウムポリマー電池も薄型・軽量な電池系として開発されつつある。

20

【0003】

ゲル化ポリマー電解質のホストポリマーとして、これまで種々の高分子材料が提案されている。エチレンオキサイド系高分子（例えば、M. A r m a n d 他の特許第4,303,748号明細書などに開示）は電解液との相溶性に優れているが、高温でゾル/ゲル転移することなどの熱安定性に課題を有している。ポリアクリロニトリル系材料（例えば、特開平4-306560号公報などに開示）は難燃性でかつ高いイオン伝導度を示すものの、相溶性のある電解液溶媒が限られていることやゲルの熱安定性などに課題がある。

【0004】

フッ化ビニリデン系高分子（例えば、A. G o z d z 他の特許第5,296,318号明細書などに開示）は電気化学的に安定な電位幅が広く、フッ素を含有するため燃えにくい特徴があるが、反面高温で電解液溶媒が分離しやすい課題がある。ポリアクリレート系材料（例えば、特公昭58-36828号公報など）は電解液溶媒の保持性に優れるが、電気化学的に不安定といわれている。

30

【0005】

さらにそれぞれの材料においてその課題解決のために共重合体化、化学的架橋、ポリマーアロイ化など提案されているが、顕著な改良に至っていない。

【0006】

LiCoO<sub>2</sub>などのリチウム含有複合酸化物を正極活物質、炭素材料を負極活物質、セパレータと有機電解液を用いたリチウムイオン二次電池と比較した場合、同一の正・負極材料を用い、有機電解液とゲル化ホストポリマー材料からなるゲルポリマー電解質を用いたリチウムポリマー二次電池では、リチウムイオン電池系に比べ、サイクル安定性が劣るといふ課題がある。

40

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

すなわち、上記リチウム含有複合酸化物を活物質とする正極と、リチウムの挿入・脱離が可能な炭素材料、合金、酸化物、窒化物等のいずれかを活物質とする負極と、有機電解液を含有保持するゲルポリマー電解質のセパレータ層からなるリチウムポリマー二次電池を、例えば室温で、1C（1時間率）の条件で充放電サイクル試験を行った場合、100サイクル時の容量維持率が当初の80%程度まで低下し、同一の活物質を用いたリチウムイ

50

オン電池に対して劣化が大きいという課題を有している。

【 0 0 0 8 】

本発明は上記の課題を解決するもので、電池の各構成要素に含まれるゲル化ホストポリマー材料の重量配分比率に着目し、これを適正化することにより、サイクル安定性を改良できることを見いだしたことに基づく。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

すなわち、電池の各構成要素に含まれるゲル化ホストポリマー材料の重量配分比率を種々検討した結果、ポリマー材料の総量を 1 0 0 としたとき、その重量配分比率が正極 > 負極 > セパレータ層の順であり、かつ各構成要素中の存在量はいずれも 2 0 ~ 5 0 重量 % の範囲内としたものである。

すなわち、正極に含まれるゲル化ホストポリマー材料の重量を  $W_p$ 、負極に含まれるゲル化ホストポリマー材料の重量を  $W_n$ 、セパレータに含まれるゲル化ホストポリマー材料の重量を  $W_s$  とするとき、 $W_p$ 、 $W_n$  および  $W_s$  が下記 ( 1 ) ~ ( 4 ) の関係を有するリチウムポリマー二次電池である。

$$( 1 ) W_s < W_n < W_p$$

$$( 2 ) 20 \leq W_p / ( W_p + W_n + W_s ) \leq 50$$

$$( 3 ) 20 \leq W_n / ( W_p + W_n + W_s ) \leq 50$$

$$( 4 ) 20 \leq W_s / ( W_p + W_n + W_s ) \leq 50$$

【 0 0 1 0 】

これによりゲル化ホストポリマー材料の電池内での分布を均一化し、充放電サイクル安定性を向上することが可能となった。ここでいうゲル化ホストポリマーは、同一または同種のポリマーを指し、例えばフッ化ビニリデンとヘキサフロロプロピレンの ( P ( V D F - H F P ) ) 共重合体を用いる場合は、これと全く同じのもあるいは極めて近似の組成配合をもつ同種物を意味している。従来のリチウムイオン電池では、正・負極に含まれるバインダー樹脂とセパレータ樹脂は電解液に溶解・膨潤しないポリマー材料が用いられており、電解液の分布とは関係しないのに対して、ゲルポリマー電解質電池ではゲル化ホストポリマー材料が電解液溶媒との親和性が高いことから、電解液の分布がポリマー材料の分布と相関性を示す。すなわち、電池内のゲル化ホストポリマーの均一分布を図ることが、電解液の分布を均一化することになる。負極活物質に黒鉛系材料を用いた場合、充放電反応に伴い極板の膨張、収縮が発生することが知られており、この膨張、収縮を抑制、緩和するため負極側により多くのポリマーを配分していた。しかし、このゲル化ポリマーは電解液を吸収して膨潤し、極板の膨張をさらに増大させるため、電池としてのサイクル安定性が悪化する。従って、正極側のポリマー配分量を多くすることにより、電解液の局在化を防ぐことおよび極板の膨張変化の均一化が可能となり、サイクル特性が良く信頼性に優れた、高エネルギー密度のリチウムポリマー二次電池を提供することができる。

【 0 0 1 1 】

本発明のリチウムポリマー二次電池は、電池の各構成要素内でのゲル化ホストポリマーの分布状態を最適化することにより、充放電反応時の正・負極内およびセパレータ層における電解液の分布が局在化することおよび極板の膨張変化の不均一化を防止し、サイクル安定性を改良したものである。ゲル化ホストポリマー材料は、基本的に電解液溶媒との親和性が高いため、電解液溶媒を吸液しやすい。また、電解液を吸液することによりポリマーマトリックスは膨潤するため、電極の膨張が生じ、電極内の電子伝導ネットワークが崩れて、活物質粒子の電氣的遊離がおこる。これにより充放電に関与しない不活性な活物質ができることになり、電池の充放電容量が低減し、サイクル劣化となる。

【 0 0 1 2 】

また、ゲル化ホストポリマーが一要素部材に集中した場合、他の部材のポリマー量は少なくなつて機械的強度が弱くなり、活物質の欠落、剥離等を生じるとともに電解液が一部分に局在化して、電池内の電解液が不均一化し、他の部分で局所的な液枯れ状態が生じ、充放電反応が阻害されてサイクル劣化となる。

## 【 0 0 1 3 】

従って、電池内でのゲル化ホストポリマーの分布を適正化することにより、不均一な電極の膨潤と電解液の局在化を抑制して、サイクル特性を改良することができる。具体的には電池内でのゲル化ホストポリマーの重量配分比率を正極＞負極＞セパレータ層の順とし、かつ各部材の機械的強度を保持するのに必要なポリマー量としてそれぞれの部材中の存在量が20～50重量%の範囲内となる構成とした。

## 【 0 0 1 4 】

また本発明は電解液分布を均質化するものであるので、正・負極の活物質の種類、有機電解液の種類、ゲル化ホストポリマー材料の種類等には制約されなく、ゲルポリマー電解質を用いる電池系全般に適用可能である。

## 【 0 0 1 5 】

## 【発明の実施の形態】

請求項1に記載の発明は、リチウム含有複合酸化物を活物質としゲル化ホストポリマーを含有する正極と、リチウムの挿入・脱離が可能な炭素材料、合金、酸化物、窒化物のいずれかを活物質とし前記と同一または同種のゲル化ホストポリマーを含有する負極と、有機電解液を前記と同一または同種のゲル化ホストポリマーが含有保持したゲルポリマー電解質から成るセパレータ層を正・負極間に配したリチウムポリマー二次電池において、ポリマー材料の総量を100としたとき、その電池内でのゲル化ホストポリマーの重量配分比率が正極＞負極＞セパレータ層の順でありかついずれも20～50重量%の範囲内にあるものである。

すなわち、本発明のリチウムポリマー二次電池は、正極、負極およびセパレータが、ゲル化ホストポリマーおよび有機電解液を含んでおり、かつ正極に含まれるゲル化ホストポリマー材料の重量を $W_p$ 、負極に含まれるゲル化ホストポリマー材料の重量を $W_n$ 、セパレータに含まれるゲル化ホストポリマー材料の重量を $W_s$ とすると、 $W_p$ 、 $W_n$ および $W_s$ が下記(1)～(4)の関係を有することを特徴とする。

$$(1) \quad W_s < W_n < W_p$$

$$(2) \quad 20 \leq W_p / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$$

$$(3) \quad 20 \leq W_n / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$$

$$(4) \quad 20 \leq W_s / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$$

## 【 0 0 1 6 】

より好ましくはゲル化ホストポリマーの種類、性状に関らず、その各構成要素部材中での存在量は20～45重量%の範囲内とすることにより、電池内のゲル化ホストポリマーの分布を均質化することができ、不均一な電極の膨潤と電解液の局在化を抑制する作用を発揮させてリチウムポリマー二次電池のサイクル特性を改良する効果がある。

## 【 0 0 1 7 】

以下、本発明の実施の形態について、図を用いて説明する。

## 【 0 0 1 8 】

## (実施の形態1)

図1は平形ポリマー電池の断面図を示し、1は樹脂フィルム間にアルミ箔を配したアルミラミネートフィルム製の電池ケース、2はそのリード部溶着シール、3はアルミニウム製の正極リード、4は活物質としてリチウムコバルト複合酸化物などを用い、ゲル化ホストポリマーを含有した正極板、5は無機フィラーである二酸化珪素微粒子とゲル化ホストポリマーを含有するゲルポリマー電解質からなるセパレータ層、6は活物質として球状黒鉛などを用いゲル化ホストポリマーを含有した負極板、7は銅製の負極リードである。

## 【 0 0 1 9 】

ゲル化ホストポリマーとして、アルキレンオキサイド骨格を有するジメタクリレートを主成分とするポリマーを用いた場合、負極活物質である球状黒鉛を、アルキレンオキサイド骨格を有するジメタクリレートの主成分とするポリマーのN-メチルピロリドン(NMP)溶液に混合分散して負極ペーストとする。この負極ペーストにモノマー重量に対して0.5重量%の熱重合開始剤の2,2'-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を添加した。得られたペ

ーストを負極集電体である銅箔製芯材上に塗着し、重合・脱溶媒を行った。銅箔の未塗面に同様のペースト塗着を行い、圧延後所定寸法に切断することにより負極板 6 が得られる。

#### 【0020】

正極活物質のリチウムコバルト複合酸化物と導電剤のアセチレンブラックの混合物を同様にアルキレンオキサイド骨格を有するジメタクリレートを主成分とするポリマー NMP 溶液に混合分散して正極ペーストとする。この正極ペーストにモノマー重量に対して 0.5 重量 % の熱重合開始剤の AIBN を添加した。得られたペーストを正極集電体であるアルミニウム箔上に塗着し、同様に加工処理することにより正極板 4 が得られる。正極板 4 と負極板 6 に各リードを接合した後、電解液を真空含浸により注液した。電解液を含浸した正極板上にセパレータ層を形成するペーストを塗着する。セパレータ層のペーストは、アルキレンオキサイド骨格を有するジメタクリレートを主成分とするポリマーと電解液の溶液に、構造材である疎水化処理した二酸化珪素微粒子を混合分散し、さらに熱重合開始剤 AIBN を 1 重量 % 添加している。熱重合により正極上のペーストをゲル化（硬化）してセパレータ層 5 を形成した。ついで負極板 6 の両側を、片面上にセパレータ層 5 を形成した正極板 4 で挟み込み、アルミラミネートケース内に挿入し、封止することによりポリマー電池を得た。なお負極とセパレータ層との界面接合を強化するために、負極表面にもポリマーと電解液の混合溶液を薄く塗布し、アルミラミネートケース内に封止した後、加熱（重合）することも可能である。

#### 【0021】

以上の説明では、積層形式の電極群を用いた平形電池について述べたが、折り畳みの電極群や、捲回式の電極群を用いた電池に適用することも可能である。

#### 【0022】

（実施例 1）

次に、本発明の具体例を説明する。

#### 【0023】

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）を、負極活物質として球状黒鉛を用い、図 1 に示した平形のリチウムポリマー二次電池を作製した。正極は  $\text{LiCoO}_2$  と導電材のアセチレンブラックを重量比 90:10 で混合し、アルキレンオキサイド骨格を有するジメタクリレート系モノマーの NMP 溶液に混合分散し、正極ペーストを作製した。この正極ペーストにはモノマー重量に対して 0.5 重量 % の熱重合開始剤の AIBN を添加しており、これをアルミニウム箔製集電体に塗着し、80 で重合・脱溶媒を行い、正極板を得た。

#### 【0024】

負極は球状黒鉛粉末を同様のポリマー NMP 溶液に混合分散してペーストを作製し、これを塗着、加熱（重合）・脱溶媒の工程を銅箔集電体両面に行い負極板を得た。

#### 【0025】

有機電解液にはエチレンカーボネイト（EC）とジエチルカーボネイト（DEC）を体積比 1:3 で混合した混合溶媒に、電解質である 6 フッ化リン酸リチウム（ $\text{LiPF}_6$ ）を 1.5 モル・ $\text{dm}^{-3}$  の濃度に溶解させたものを用いた。正・負極板にそれぞれリードを接合した後、電解液を真空含浸により注液した。

#### 【0026】

セパレータのペーストは、構造材である疎水化処理した二酸化珪素微粒子をアルキレンオキサイド骨格を有するジメタクリレートを主成分とするポリマーと電解液の溶液に混合分散し、さらに熱重合開始剤 AIBN を 1 重量 % 添加している。電解液を含浸した正極板上にセパレータ層を形成するペーストを塗着し、熱重合により正極上のペーストをゲル化（硬化）してセパレータ層を形成した。電解液を含浸した負極板にポリマー電解液溶液を薄く塗布した後、セパレータ層を形成した正極板で両側から挟み込み、アルミラミネートケース内に挿入、封止した。負極とセパレータ層との界面接合を強化するために、最終工程で 100 の加熱を行い、ポリマー電池を作製した。この電池の正・負極およびセパレー

タ層の固形分比率と重量から、電池内のジメタクリレート系ポリマーの重量配分比率は、正極中に 40 重量%、負極中に 35 重量%、セパレータ層中に 25 重量%であることが確認できた。この電池を実施例 1 とした。

【0027】

(実施例 2)

負極ペーストにアルキレンオキサイド骨格を有するジメタクリレート系モノマーとトリメタクリレートモノマーを重量比 3:1 とした混合モノマーを用い、各構成要素内のポリマー比率を変化させたこと以外実施例 1 と同様にポリマー電池を構成した。ポリマーの重量配分比率は、正極中に 50 重量%、負極中に 30 重量%、セパレータ層中に 20 重量%であった。この電池を実施例 2 とした。

10

【0028】

(実施例 3)

各構成要素内のポリマー比率を変化させたこと以外は実施例 1 と同様に電池を構成した。電池内のポリマー重量配分比率は正極中に 42 重量%、負極中に 37 重量%、セパレータ層中に 21 重量%であり、この電池を実施例 3 とした。

【0029】

(実施例 4)

各構成要素内のポリマー比率を変化させたこと以外は、同様の電池を構成した。電池内のポリマー重量配分比率は正極中に 45 重量%、負極中に 30 重量%、セパレータ層中に 25 重量%であり、この電池を実施例 4 とした。

20

【0030】

(実施例 5)

各構成要素内のポリマー比率を変化させたこと以外は実施例 1 と同様に電池を構成した。電池内のポリマー重量配分比率は正極中に 37 重量%、負極中に 35 重量%、セパレータ層中に 28 重量%であり、このポリマー電池を実施例 5 とした。

【0031】

(実施例 6)

カーボネイト骨格を有するウレタンジオールとヘキサメチレンジイソシアネートを反応させたウレタンポリマーをゲル化ホストポリマーに用い、各構成要素内のポリマー比率を変化させたこと以外は実施例 1 と同様にポリマー電池を構成した。電池内のポリマー重量配分比率は、正極中に 40 重量%、負極中に 35 重量%、セパレータ層中に 25 重量%であり、この電池を実施例 6 とした。

30

【0032】

(実施例 7)

フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの (P(VDF-HFP)) 共重合体をゲル化ホストポリマーに用い、実施例 1 と同様の正負極材料を用いてポリマー電池を構成した。正極材料とポリマーの NMP 溶液に可塑剤としてジブチルフタレート (DBP) 添加し作製したペーストをアルミニウム箔上に塗着・乾燥・切断し、正極を作製した。負極材料を同様のペーストとし、銅箔上に塗着・乾燥・切断して負極を作製した。セパレータ層も疎水化処理した二酸化珪素微粒子を同様のポリマー溶液に分散・混合し、ペーストを作製した。このペーストを PET フィルム上に塗着・乾燥・切断し、セパレータ層を作製した。負極板をセパレータ層で挟み込み、熱圧接合により接合した。さらにその外側を正極板で挟み込み、加熱圧接で電極群とした。この電極群をジエチルエーテルで DBP を抽出して乾燥後、アルミラミネートケース内に挿入した。電解液は EC とエチルメチルカーボネイトの体積比 1:3 の混合溶媒に 6 フッ化リン酸リチウム (LiPF<sub>6</sub>) を 1.5 モル・dm<sup>-3</sup> の濃度に溶解させたものを用いた。アルミラミネート内の電極群に電解液を真空注液した後、開口部を封止し、ポリマー電池とした。電池内でのポリマーの重量配分比率は正極中に 43 重量%、負極中に 36 重量%、セパレータ層中に 21 重量%であり、この電池を実施例 7 とした。

40

【0033】

50

(比較例 1)

ゲル化ホストポリマーの重量配分比率を正極中に 15 重量%、負極中に 55 重量%、セパレータ層中に 30 重量%としたこと以外は、実施例 1 と同様に構成した電池を比較例 1 とした。

【0034】

(比較例 2)

ゲル化ホストポリマーの配分比率を正極中に 55 重量%、負極中に 15 重量%、セパレータ層中に 30 重量%としたこと以外は、実施例 1 と同様に構成した電池を比較例 2 とした。

【0035】

(比較例 3)

ゲル化ホストポリマーとしてウレタンポリマーを用い、その重量配分比率を、正極中に 45 重量%、負極中に 15 重量%、セパレータ層中に 40 重量%としたこと以外は、実施例 6 と同様に構成した電池を比較例 3 とした。

【0036】

(比較例 4)

ゲル化ホストポリマーとして P(VDF-HFP) の共重合体を用い、その重量配分比率を、正極中に 20 重量%、負極中に 25 重量%、セパレータ層中に 55 重量%としたこと以外は、実施例 7 と同様に構成した電池を比較例 4 とした。

【0037】

実施例 1 ~ 7 と比較例 1 ~ 4 で得た電池を、それぞれ 20 で充電終止電圧 4.2V、放電終止電圧 3.0V、1 時間率の定電流条件で充放電サイクルを行い、100 サイクル後の容量維持率を表 1 にまとめて示した。

【0038】

【表 1】

	正極中ホリマ - 比率 (wt%)	セパレータ層中 ホリマ - 比率 (wt%)	負極中ホリマ - 比率 (wt%)	ホリマ-種類	100 サイクル後 の容量維持 率 (%)
実施例 1	40	25	35	メタクリレート系	91
実施例 2	50	20	30	メタクリレート系	86
実施例 3	42	21	37	メタクリレート系	88
実施例 4	45	25	30	メタクリレート系	87
実施例 5	37	28	35	メタクリレート系	86
実施例 6	40	25	35	ウレタン系	87
実施例 7	43	21	36	フッ化ビニリデン系	92
比較例 1	15	30	55	メタクリレート系	76
比較例 2	55	30	15	メタクリレート系	70
比較例 3	45	15	40	ウレタン系	68
比較例 4	20	55	25	フッ化ビニリデン系	80

【0039】

表 1 より明らかなように本発明ではゲル化ホストポリマーの種類にかかわらず、容量維持率は 85% 以上と向上しており、電池内のゲル化ホストポリマーの重量配分比率が正極 > 負極 > セパレータ層の順でありかつそれぞれの存在量が 20 ~ 50 重量%の範囲内とすることで、実質的なレベルで電池内のポリマー分布が均一化され、電池のサイクル安定性が向上できることがわかる。

【0040】

なお本実施例では、正極活物質に  $\text{LiCoO}_2$  を、負極活物質に球状黒鉛を用いているが

、正・負極の活物質は本実施例に記載のもの以外を用いても同様の効果が得られる。例えば、正極活物質には $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiV}_3\text{O}_8$ などを単独または組合せて用いることも可能であり、負極活物質には、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化炭素繊維などの炭素材料、 $\text{Si}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{B}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Pb}$ などを複合化した合金または酸化物、 $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{Li}_3-x\text{Co}_x\text{N}$ などの窒化物を用いることも可能である。

#### 【0041】

以上のように、電池内でのゲル化ホストポリマーの重量配分比率に着目し、ポリマーの配分比率を正極>負極>セパレータ層の順とし、かつ各部材中の存在量をそれぞれ20~50重量%の範囲としたことにより、電池内での電解液の分布が局在化することを抑制し、電解液の分布の均一化を図るとともに、充放電サイクル時の電極の不均一な膨張変化を抑制することができ、サイクル安定性に優れ、信頼性の高いリチウムポリマー二次電池を提供することができた。

10

#### 【0042】

##### 【発明の効果】

このように本発明は、リチウム含有複合酸化物を活物質としゲル化ホストポリマーを含有する正極と、リチウムの挿入・脱離が可能な炭素材料、合金、酸化物、窒化物のいずれかを活物質とし同種のゲル化ホストポリマーを含有する負極を用い、有機電解液を含有保持する同種のゲルポリマー電解質からなるセパレータ層を正・負極間に配したリチウムポリマー二次電池において、電池内でのゲル化ホストポリマーの重量配分比率を正極>負極>セパレータ層の順とし、かつその各部材中での存在量をそれぞれ20~50重量%の範囲内としたことにより、ポリマー電池のサイクル特性を改良することができ、信頼性が高く、高エネルギー密度のリチウムポリマー二次電池を提供することができる。

20

##### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリチウムポリマー二次電池の一例を示す断面図

##### 【符号の説明】

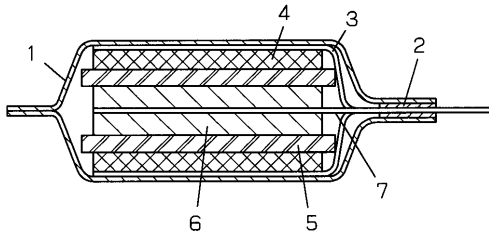
- 1 電池ケース
- 2 リード部溶着シール
- 3 正極リード
- 4 正極板
- 5 セパレータ層
- 6 負極板
- 7 負極リード

30



【図 1】

- 1 電池ケース
- 2 リード部溶着シール
- 3 正極リード
- 4 正極
- 5 セパレータ層
- 6 負極
- 7 負極リード



---

フロントページの続き

- (72)発明者 七井 識成  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 宇賀冶 正弥  
大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

審査官 松岡 徹

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 0 7 1 0 1 ( J P , A )  
特開平 1 1 - 3 5 4 1 6 2 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H01M 10/40