

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002年4月4日 (04.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/27856 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 10/40, 4/58, 4/02  
(21) 国際出願番号: PCT/JP01/08524  
(22) 国際出願日: 2001年9月28日 (28.09.2001)  
(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2000-297764 2000年9月29日 (29.09.2000) JP  
(74) 代理人: 赤岡迪夫(AKAOKA, Michio); 〒541-0047 大阪府大阪市中央区淡路町2丁目1番13号 弘栄ビル Osaka (JP).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): パイオニクス株式会社 (PIONICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒520-2153 滋賀県大津市一里山4丁目27番14号 Shiga (JP). シャープ株式会社 (SHARP CORPORATION) [JP/JP]; 〒545-0013 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号 Osaka (JP).  
(81) 指定国 (国内): CN, IN, KR, US.  
(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): 佐田 勉 (SADA, Tsutomu) [JP/JP]. 武田 一成 (TAKEDA, Kazunari) [JP/JP]. 横田有美子 (YOKOTA, Yumiko) [JP/JP]; 〒520-2153 滋賀県大津市一里山4丁目27番14号 パイオ  
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 SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: リチウム二次電池

(57) Abstract: A lithium secondary battery which comprises a negative electrode, a positive electrode, and disposed therebetween a polymer electrolyte comprising an ionically conductive polymer. The polymer electrolyte has a two-layer structure composed of a positive-electrode-side layer and a negative-electrode-side layer. The polymer electrolyte on the positive-electrode side contains a nonaqueous electrolytic solution containing a lithium salt in a higher concentration than that in the polymer electrolyte on the negative-electrode side. The battery is improved in charge/discharge cycling characteristics and high-load discharge characteristics.

(57) 要約:

本発明は負極および正極の間に配置されたイオン伝導性高分子を含むポリマー電解質を備えたリチウム二次電池に関する。ポリマー電解質は正極側と負極側の二層構造であり、正極側ポリマー電解質は負極側層よりも高濃度のリチウム塩を含んでいる非水電解液を含んでいる。これにより電池の充放電サイクル特性と、高負荷放電時の特性が向上する。

WO 02/27856 A1

## 明 細 書

リチウム二次電池

### 技術分野

本発明は、イオン伝導性高分子を使用するリチウム二次電池に関するものである。

さらに詳しくは、本発明は、リチウム電池用負極と、リチウムを含有、挿入／脱離しうる正極と、正極と負極の間に配置されたイオン伝導性高分子を備えるリチウム二次電池に関するものである。

### 背景技術

負極において充電時に  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$

放電時に  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

の電気化学反応を利用する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、小型軽量化が可能なため、ポータブル電子機器用や電気自動車用などの電源として、盛んに研究・開発が行われている。特に最近のポータブル電子機器に関しては、急速な性能向上により、消費電力も合わせて急速に増大しており、それに伴って電源にはより高負荷でも良好な放電特性が要求されている。電気自動車用の電源に関してもその負荷特性の向上に関しては同様あるいはそれ以上の状況にある。中でも従来の有機電解液を用いた電池（リチウムイオン蓄電池と呼ばれる。）に続く電池として、有機電解液と従来の高分子セパレーターとの機能を併せ持つ「リチウムイオン伝導体」を用いたものの開発が進められている、リチウムイオン伝導性高分子を用いたリチウム二次電池は、小型軽

量化、薄型化が可能で、電解液の漏れがないなどの大きな利点があり、大変注目されている。現在市販されているリチウムイオン伝導性高分子を用いたリチウム二次電池は、有機電解液（一般的にはリチウム塩を非プロトン性の極性溶媒に溶解した溶液）を多孔質のイオン伝導性高分子マトリックスに含浸もしくは保持させた状態のものを用いているが有機電解液の漏れが種々の環境下において、完全に制御できるものではなかった。

リチウムイオン伝導性高分子を用いたリチウム二次電池に関しても、負極に金属リチウムを用いた場合には、負極上に析出するリチウムデンドライトの成長を抑制することが充放電サイクル特性を向上させるための課題となっており、数多くの検討がなされている。それらの検討の中で、正極－負極間にリチウム塩濃度の異なるイオン伝導層を設けるという方法、例えば、特開平6-223877や特開平8-329983に代表されるような提案がなされている。特開平6-223877では、析出するリチウムデンドライトの成長を抑制するために、正極－負極間にリチウム塩濃度の異なる複数の層を設けることを特徴としており、また、特開平8-329983では、デンドライト状のリチウムによる内部ショートを抑止するために、負極側の方がイオン伝導度の高い電解質層を用いることを特徴としており、いずれも、内部ショートを抑制することにより、より高信頼性およびサイクル特性の優れたリチウム二次電池を提供することを目的としている。特開2000-106212では、正極および負極の少なくとも一方のゲル電解質組成とセパレータ中のゲル電解質組成を異にし、常にセパレータ中に含まれる塩濃度を高くすることにより電池のハイレート放電時の電池性能を改善する

ことを提案する。しかしながらこの技術は負極、正極およびセパレータにそれぞれ独立して電解質層を形成し、その後三層を積層することを必要とし、従ってゲル電解質層の界面の数が多く、電池内部抵抗を満足に減らすには十分ではない上、電池作製の工程も多くなる。

このようにイオン伝導性高分子の使用と、負極側イオン伝導性高分子の改良によって、リチウム二次電池の性能は向上の方向にあるが、リチウム二次電池が求められる諸性能、特に充放電サイクル寿命、および高負荷放電時の特性などに関しては、より一層の向上が望まれる。さらに本発明者らは、独立したセパレータのイオン伝導性高分子層を実質上なくすことにより電解質層の界面の数を減らし、対応して電池内部抵抗を減らすことを考えた。

#### 本発明の開示

先に上げた二つの特許文献はいずれも負極側にて内部ショートを抑制しようとするものであるが、本発明者らも、負極側に関してのリチウムイオン伝導体に関する検討を試みた結果、以下の結論に至った。すなわち、イオン伝導性高分子マトリックス中に有機電解液を含有したリチウムイオン伝導性高分子を使用した場合でも、リチウムデンドライトの成長を100%抑制することは極めて難しく、また、リチウムデンドライトを完全に抑制すると、負極側の活性を下げってしまうため、高負荷放電特性が劣ってしまうこと、および、負極側リチウムイオン伝導性高分子の種々の改良のみでは、負極端部でのリチウムデンドライト発生が100%の確率で抑制できない状況もあることである。そこで、これまで正極側のイオン伝導性高分子に関しての改良が十分になされていない状況に鑑み、本発明者

らは、正極側のイオン伝導性高分子の改良に着目した。

本発明は、リチウム電池用負極と、リチウムを含有、挿入／脱離しうる正極と、正極と負極の間に配置されたイオン伝導性高分子を備えるリチウム二次電池において、それぞれのイオン伝導性高分子マトリックス中の非水電解液内リチウム塩濃度が正極側において負極側よりも高いことによって、従来の電池に比べて以下の点で極めて優れた小型・軽量電池を提供するものである。

すなわち、

1) 高性能、高エネルギー密度を有すること。特に本発明では、正極側のリチウム塩濃度を高くすることにより、界面抵抗が低下し、充放電サイクル特性が向上するだけでなく、高負荷放電時の特性を向上することができる。

2) イオン伝導性高分子層積層体を直接張り合わされた正極側および負極側イオン伝導性高分子層からなる2層で構成し、独立したセパレータイオン伝導性高分子層をなくすことにより、その間の界面の数を減らし、対応して電池内部抵抗を低下させることができること。

3) 負極活物質として炭素質材料を用いた場合、表面に非晶質炭素を付着した黒鉛粒子であるため、イオン伝導性化合物の分解を防ぐことができ、外部への液漏れの心配が全くなく長期信頼性および安全性の高いこと。

4) 非常に高い作業性を有すること、特に本発明では、予めイオン伝導性高分子の前駆体を前記負極と正極それぞれにキャストした後、紫外線照射あるいは熱によって電解質層を架橋する方法またはセパレータ電解質層を正極および負極いずれかの電解質と一体に架橋

する方法を活用することにより上記目的を達成することができる。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は、比較例 1 の電池と比較して、実施例 1 による本発明の電池の異なる電流値における放電容量を示すグラフである。

図 2 は、比較例 1 の電池と比較して、実施例 1 による本発明の電池 10 mA 定電流放電時の放電カーブを示すグラフである。

図 3 は、比較例 2 の電池と比較して、実施例 2 および 3 による本発明の電池の充放電サイクル試験の結果を示すグラフである。

図 4 は、比較例 3 の電池と比較して、実施例 4 による本発明の電池の充放電サイクル試験の結果を示すグラフである。

図 5 は、比較例 4 の電池と比較して、実施例 5 による本発明の電池の異なる電流値における放電容量を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明は、リチウム電池用負極と、リチウムを含有、挿入／脱離しうる正極と、正極と負極の間に配置されたイオン伝導性高分子を備えるリチウム二次電池に関するものである。

本発明によれば、前記イオン伝導性高分子は、それぞれイオン伝導性高分子マトリックスに非水電解液が保持された負極側および正極側イオン伝導性高分子層の積層体から構成され、かつそれぞれのイオン伝導性高分子マトリックス中の非水電解液内リチウム塩濃度が正極側において負極側よりも高いことを特徴としている。

前記イオン伝導性高分子マトリックス中の非水電解液内リチウム塩濃度が正極側において負極側よりも高くすることにより、全体を通じて非水電解液のリチウム塩濃度を均一にした場合と比較して、

以下の効果が得られる。

(1) 正極とイオン伝導性高分子層との間の界面抵抗が低下し、高負荷時の放電特性が良好となる。

(2) 正極側イオン伝導性高分子内のLiイオンの移動が規制され、結果としてリチウム dendrite が正極側まで成長することを防ぐことができる。

(3) 電池内部にて濃淡電池を構成することとなり、電池内電圧が高まることにより高エネルギー密度の二次電池を提供することが可能となる。

また、本発明では上記の積層構造のイオン伝導性高分子と組み合わせ非晶質炭素を表面に付着した黒鉛粒子を負極活物質として用いることも特徴としている。黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させることにより、充放電サイクルの繰り返しによる電池容量の低下を抑えることができる。これは、充電時に生成するリチウムと電解液との副反応が抑制された結果であると推測される。

本発明の電池は、あらかじめ用意した負極および正極、それぞれにイオン伝導性高分子を形成し、またセパレータを用いる場合はそれをどちらかの電極上に載せた後それぞれにイオン伝導性高分子を形成し、両者を重ね合わせることによって作ることが可能であるが、これに限定されるものではない。

負極の活物質としては、以下の電極材料が挙げられる。すなわちリチウム金属、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、およびウッド合金などのリチウム金属含有合金などであるが、これらに限定されるものではない。これらの負極活物質は、単独あるいは

2種以上の併用が可能である。

また、負極の活物質としては、黒鉛のような電気化学的にリチウムを挿入／脱離しうる炭素材料であることも可能である。より好ましい炭素材料は、非晶質炭素を表面に付着した黒鉛粒子である。この付着の方法としては、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、炭化温度以上の温度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、充電時の負極にて起こる有機電解液および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防止することが可能となる。

また、本発明において正極に使用する正極活物質としては、以下の電極材料が挙げられる。

すなわち、 $TiS_2$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO$ などのIV族金属化合物、 $V_2O_5$ 、 $V_6O_{12}$ 、 $VO_x$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$ などのV族金属化合物、 $CrO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MoS_2$ 、 $WO_3$ 、 $SeO_2$ などのVI族金属化合物、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ などのVII族金属化合物、 $Fe_2O_3$ 、 $FeO$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Ni_2O_3$ 、 $NiO$ 、 $CoS_2$ 、 $CoO$ などのVIII族金属化合物、または、一般式 $Li_aMX_z$ 、 $Li_aMN_bX_2$ （M、NはIからVII族の金属、Xは酸素、硫黄などのカルコゲンを示す。）で表される、例えば、リチウム-コバルト系複合酸化物あるいはリチウム-マンガン系複合酸化物などの金属化合物、さらにポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料などの導電性高分子化合物、擬グラファイト構造炭素質材



料などであるが、これらに限定されるものではない。

特に負極活物質に炭素質材料を用いた場合には、正極活物質として、 $Li_a(A)_b(B)_cO_2$ （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IIB、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望ましい。

代表的な複合酸化物は $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiCo_xNi_{1-x}O_2$ （ $0 < x < 1$ ）などが挙げられ、これらを用いると、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作動電圧を示すこと、および負極活物質に炭素質材料を用いた場合、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 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ などの形で既に含有されている利益を有する。

さらに必要ならば黒鉛、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、導電性金属酸化物などの化学的に安定な導電材が活物質と組合せて使用される。

バインダーは、化学的に安定で、適当な溶媒には溶けるが非水電解液には冒されない熱可塑性樹脂の中から選ばれる。多種類のそのような熱可塑性樹脂が知られているが、例えばN-メチル-2-ピロリドン（NMP）に選択的に溶けるポリフッ化ビニリデン（PV

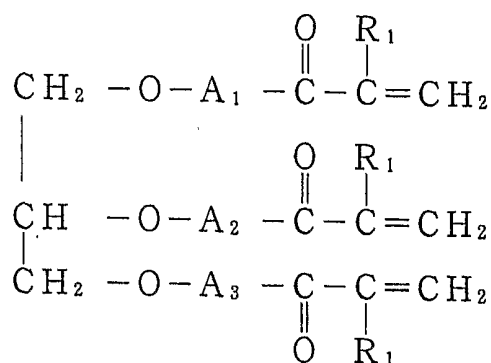
D F) が好んで使用される。

電極は、活物質と必要な場合導電材とを、バインダー樹脂の溶液で練合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の厚みに塗布し、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、一般に1～25重量%で十分である。使用する場合、導電材の量は活物質層の2～15重量%が一般的である。

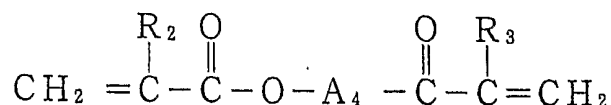
このようにして作製されたそれぞれの電極の活物質層と一体に、それぞれのイオン伝導性高分子層が形成される。先に述べたように、これらの層はイオン伝導性高分子マトリックス中にリチウム塩を含む非水電解液を含浸もしくは保持させたものである。このような層はマクロ的には固体の状態であるが、ミクロ的には塩溶液が連続相を形成し、溶媒を用いない高分子固体電解質よりも高いイオン伝導率を持っている。この層はマトリックス高分子のモノマーをリチウム塩含有非水電解液との混合物の形で熱重合、光重合などによって重合することによってつくられる。

このために使用できるモノマー成分は、ポリエーテルセグメントを含んでいることと、重合体が三次元架橋ゲル構造を形成するように重合部位に関して多官能でなければならない。典型的なそのよう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アクリル酸（集合的に「(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などの多価アルコールを開始剤として、これにエチレンオキシド(EO)単独またはEOとプロピレンオキシド(

P O) 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)アクリレートは単独または単官能ポリエーテル(メタ)アクリレートと組合せて重合することができる。典型的な多官能および単官能ポリマーは以下の一般式で表わすことができる。

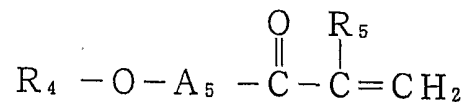


(R<sub>1</sub> は水素原子あるいはメチル基、A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>、A<sub>3</sub> は、エチレンオキシド単位(E O)を少なくとも3個以上有し、任意にプロピレンオキシド単位(P O)を含んでいるポリオキシアルキレン鎖であり、P OとE Oの数はP O/E O = 0~5の範囲内であり、かつE O + P O ≥ 3 5である。)



(R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> は水素原子あるいはメチル基、A<sub>4</sub> は、エチレンオキシド単位(E O)を少なくとも3個以上有し、任意にプロピレンオキシド単位(P O)を含んでいるポリオキシアルキレン鎖であり、P OとE Oの数はP O/E O = 0~5の範囲内であり、かつE O + P

$O \geq 10$  である。)



( $R_4$  は低級アルキル基、 $R_5$  は水素原子あるいはメチル基、 $A_5$  は、エチレンオキシド単位 (EO) を少なくとも 3 個以上有し、任意にプロピレンオキシド単位 (PO) を含んでいるポリオキシアルキレン鎖であり、PO と EO の数は  $PO/EO = 0 \sim 5$  の範囲内であり、かつ  $EO + PO \geq 3$  である。)

リチウム塩を含む非水電解液の溶媒は、非プロトン性の極性溶媒である。その非限定的な例はエチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL)、エチルメチルカーボネート (EMC)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、またはそれらの混液である。EC と他の溶媒との混合溶媒が好ましく、かつ混合溶媒の種類および/または組成が正極側と負極側において異なることが好ましい。例えば正極側に EC と GBL の混合溶媒を使用し、負極側に EC と EMC の混合溶媒を使用することができる。

電解液は上の溶媒にリチウム塩を溶かして調製される。各種のリチウム塩が知られているが、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$  などが好んで使用できる。本発明のイオン伝導体は正極側と負極側の二層の積層体を用いるので、正極側と負極側に異なるリチウム塩を使用することができる。例えば正極側に  $LiBF_4$  を使用し、負極側に  $LiPF_6$  を

使用することができる。

本発明においては、イオン伝導性高分子中に含まれている非水電解液のリチウム塩濃度が正極側において負極側よりも少なくとも10%高いことが好ましく、例えば正極側リチウム塩濃度を1.0～3.5 mol/l、好ましくは1.0～2.75 mol/lとし、負極側リチウム塩濃度を0.9～2.0 mol/lとすることができる。このことにより電池の諸特性、特に高負荷時の放電特性、充放電サイクル特性が向上する。

また、前記正極側リチウム塩濃度の範囲内で先に述べたマトリックス高分子モノマーをリチウム塩含有非水電解液と混合、重合させた場合、得られるイオン伝導性高分子層中に残存するモノマーの量が低くなることがわかった。このことも正極とイオン伝導性高分子層の間の界面抵抗が低下する一因となっているものと考えられる。

モノマーとリチウム塩含有電解液との配合割合は、重合後混合物が架橋ゲル状ポリマー電解質層を形成し、かつその中で非水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/電解液の比を30/70～2/98の範囲、好ましくは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。

モノマーおよび電解液の混合液は、重合方法に応じて熱重合の場合はペルオキシド系またはアゾ系重合開始剤を、光重合の場合は2,2-ジメトキシ-1-フェニルアセトフェノンのような光増感剤を含むことができる。電極と一体化したゲル状ポリマー電解質層の形成は、それぞれの電極の活物質層の上にモノマーと電解液の混液

をキャストイングし、加熱重合または紫外線照射などによる光重合を行えばよい。またセパレータを用いる場合は、どちらかの電極上にセパレータを載せ、上と同じ操作を行えばよい。セパレータは例えばポリプロピレン、ポリエチレンもしくは不飽和ポリエステル系のポリマー製多孔質膜よりなり、透気度  $1 \sim 500 \text{ sec} / \text{cm}^3$  を有するものであることが好ましいが、これに限らない。

最後に電極と一体化したポリマー電解質層を相互に張り合わせることによって本発明の電池が完成する。

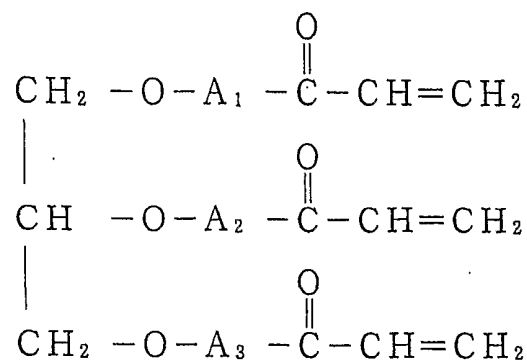
### 実施例

以下の実施例は例証目的であって限定を意図しない。

#### 実施例 1

黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料の粉末 100 重量部に、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を 9 重量% 混合し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) を加えて混練溶解してペーストを得た。このペーストを銅箔に均一にコーティングし、乾燥後プレスして負極を作成した。

次にエチレンカーボネート (EC) とエチルメチルカーボネート (EMC) との 1 : 2 容積比混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を 1.0 mol / l の濃度に溶解して非水電解液を調製した。この電解液と、下記式



( $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$  はエチレンオキシド単位 (EO) を少なくとも 3 個以上有し、1 個以上のプロピレンオキシド単位 (PO) を含んでいるポリオキシアルキレン鎖であり、PO と EO の数は  $PO/EO = 0.25$  である。) で表される平均分子量 7500 ~ 9000 の三官能ポリエーテルポリオールポリアクリレートモノマーとを重量比 90 : 10 に混合し、これに 2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン (DMPA) を 1000 ppm 添加して重合液を調製した。

次に上で得た負極の活物質層を上向きにして上のモノマー/電解液混液をキャストした。次に上方から波長 365 nm, 強度 30 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 3 分間照射してモノマーを重合させ、負極と一体化した厚み 20 μm のゲル状のイオン伝導性高分子層を形成した。

次に LiCO<sub>2</sub> 粉末 100 重量部にバインダーとして PVDF を 5 重量%、導電材としてアセチレンブラックを 3 重量% 混合し、NMP を加えて練合溶解して得たペーストをアルミ箔上に均一にコーティングし、乾燥後プレスして正極を作成した。

別に、EC と γ-ブチロラクトン (GBL) との 3 : 7 容積比混液に LiBF<sub>4</sub> を 1.5 mol/l の濃度に溶解した有機電解液と、前記三官能ポリエーテルポリオールポリアクリレートとを重量比 97.5 : 2.5 に混合し、DMPA 500 ppm を添加して重合液を調製した。

次に上で得た正極を活物質層を上にして上のモノマー/電解液混液をキャストし、次に上方から波長 365 nm, 強度 30 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 3 分間照射してモノマーを重合させ、正極と

一体化した厚み  $20 \mu\text{m}$  のゲル状のイオン伝導性高分子層を形成した。

最後にそれぞれ負極および正極と一体化したイオン伝導性高分子層を張り合わせ、電池を完成させた。

#### 比較例 1

正極側ゲル状イオン伝導性高分子層に含まれる電解液中のリチウム塩濃度を  $1.0 \text{ mol/l}$  に変更したことを除いて、実施例 1 の操作をくり返して電池を作成した。

実施例 1 および比較例 1 の電池をそれぞれ定電流  $2.3 \text{ mA}$  で電池電圧  $4.1 \text{ V}$  になるまで充電し、 $4.1 \text{ V}$  に到達後定電圧で  $12$  時間前充電した。放電は各電池をそれぞれ  $2.3 \text{ mA}$ ,  $5 \text{ mA}$ ,  $10 \text{ mA}$  および  $20 \text{ mA}$  の定電流で電池電圧  $2.75 \text{ V}$  になるまで行った。この条件での充放電試験の結果を図 1 のグラフに示す。また、実施例 1 と比較例 1 の電池をそれぞれ  $10 \text{ mA}$  の定電流で放電した時の放電カーブを図 2 のグラフに示す。

図 1 が示すように、正極側イオン伝導性高分子層に含まれる電解液のリチウム塩濃度を負極側のそれより高くすることにより、種々の電流値において放電した時の放電容量に大きな差が見られることがわかった。

また、図 2 の放電カーブが示すように、実施例 1 の電池の方が比較例 1 の電池と比べて放電直後の電圧降下が小さく、放電平均電圧も高くなっていることがわかる。これらの結果は、正極とイオン伝導性高分子との間の界面抵抗が低くなっていることを示唆している。

次に実施例 1 および比較例 1 の正極側イオン伝導性高分子層に含



まれる非水電解液のリチウム塩濃度の差が、重合後のイオン伝導性高分子中の残留モノマーの量にどのように影響するかを調べるため、実施例1において正極側イオン伝導性高分子層の形成に使用したモノマー／電解液（リチウム塩濃度＝1.5 mol/l）と、比較例1のモノマー／電解液（リチウム塩濃度＝1.0 mol/l）とをそれぞれSUS箔上にキャストし、実施例1および比較例と同じ条件でモノマーを重合させた。このようにしてつくったサンプルについて、GPCにより残留モノマーの量を測定したところ、モノマー／電解液中のモノマーを基準にして、実施例1においては4.2%であったが、比較例1においては7.1%であった。

このことから残留（未重合）モノマーの量も正極とイオン伝導性高分子との間の界面抵抗に関係しているものと考えられる。

#### 実施例2

天然黒鉛（マダガスカル産）の粉末100重量部に、バインダーとしてPVDFを7重量%と、導電材としてケッチェンブラック1重量%を混合し、NMPを加えて練合溶解して得たペーストを銅箔に均一にコーティングし、乾燥後プレスして負極を得た。

次にECとDMCの容積比1：2の混液にLiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>を1 mol/lの濃度に溶解した電解液と、実施例1で使用した三官能ポリエーテルポリオールポリアクリレートモノマーとを重量比90：10に混合し、DMPA 1000 ppmを添加して重合液を調製した。

上で得た負極の活物質層を上にして上のモノマー／電解液混液をキャストした。次に上方から波長365 nm、強度30 mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を3分間照射してモノマーを重合させ、負極と一

体化した厚み  $20 \mu\text{m}$  のイオン伝導性高分子層を形成した。

次に  $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$  粉末  $100$  重量部に、バインダーとして  $\text{PVDF}$   $5$  重量%、導電材としてアセチレンブラック  $10$  重量%を混合し、 $\text{NMP}$  を加えて練合溶解して得たペーストをアルミ箔上に均一にコーティングし、乾燥後プレスして正極を得た。

別に、 $\text{EC}$  と  $\text{GBL}$  との容積比  $3:7$  の混合溶媒に  $\text{LiBF}_4$  を  $3.5 \text{ mol/l}$  の濃度に溶解して得た非水電解液と、実施例 1 に使用した三官能ポリエーテルポリオールポリアクリレートとを重量比  $95:5$  の割合で混合し、 $\text{DMPA}$  を  $500 \text{ ppm}$  添加して重合液を得た。

上で得た正極の活物質層を上にして上のモノマー／電解液混液をキャストした。次に上方から波長  $365 \text{ nm}$ 、強度  $30 \text{ mW/cm}^2$  の紫外線を  $3$  分間照射してモノマーを重合させ、正極と一体化した厚み  $20 \mu\text{m}$  のイオン伝導性高分子層を形成した。

最後にそれぞれ負極および正極と一体化したイオン伝導性高分子層を張り合わせ、電池を完成させた。

### 実施例 3

負極活物質を実施例 1 に使用した非晶質炭素を付着させた黒鉛炭素材料に変更したことを除き、実施例 2 の操作をくり返して電池を作製した。

### 比較例 2

正極側ゲル状イオン伝導性高分子層中の電解液のリチウム塩濃度を  $1 \text{ mol/l}$  とし、負極側のそれを  $2 \text{ mol/l}$  としたことを除き、実施例 2 の操作をくり返して電池を作製した。

実施例 2、実施例 3 および比較例 2 のそれぞれの電池を定電流  $2$

． 3 m A で電池電圧 4 . 1 V になるまで充電し、 4 . 1 V に到達後定電圧で 1 2 時間前充電した。放電は定電流 2 . 3 m A で電池電圧 2 . 7 5 V になるまで行った。この条件での充放電サイクル試験の結果を図 3 のグラフに示す。

図 3 に示すように、実施例 2 の電池は比較例 2 の電池に比較して同じ充放電くり返し回数において高い放電容量を維持していることがわかる。これは正極側ゲル状イオン伝導性高分子層の電解質のリチウム塩濃度を負極側のそれよりも高くすることにより、充放電サイクル寿命が長くなることを意味する。

また実施例 3 の電池を実施例 2 の電池と比較すると、同じ充放電くり返し数において実施例 3 の電池は実施例 2 の電池より高い放電容量を維持していることがわかる。このことは負極活物質を非晶質炭素を付着させた黒鉛炭素材料とすることにより、天然黒鉛よりも充放電サイクル寿命が長くなることを示している。

#### 実施例 4

本実施例 4 の電池は、次の a ) ～ e ) の工程を経て形成される。

a ) 電池の正極活物質として五酸化バナジウム粉末 1 0 0 重量部、結着材のエチレン-プロピレン-1, 3-シクロヘキサジエン共重合体のキシレン溶液 ( 3 重量% 溶液 ) を 1 8 0 重量部、導電材のアセチレンブラック 5 重量部を混合して得たペーストを圧延アルミ箔にコーティングし、乾燥およびプレス後、正極を得た。

b ) E C , G B L , E M C の混合溶媒 ( E C : G B L : E M C = 3 5 : 3 5 : 3 0 体積% ) に  $LiBF_4$  を 2 . 0 m o l / l になるように溶解した電解液を準備し、その電解液と、前記 3 官能ポリエー

テルポリオールポリアクリレートとを重量比で 95 : 5 になるように混合し、DMPA 500 ppm を添加して重合液を調製した。次に a) で得た正極上へ上述のモノマー／電解液混合液をキャストした。次にキャストした面の上方から、波長 365 nm、強度 30 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 3 分間照射してモノマーを重合させ、正極と一体化したゲル状のイオン伝導性高分子を形成した。これによって得られたイオン伝導性高分子層の厚みは、20 μm であった。

c) 電池の負極活物質としてリチウム金属を用い、これを銅箔からなる負極集電板上に圧着した。次に、上記リチウム金属上にイオン伝導性高分子層を形成させるべく、以下の準備を行った。すなわち EC, GBL, EMC の混合溶媒 (EC : GBL : EMC = 35 : 35 : 30 体積%) に LiBF<sub>4</sub> を 1.0 mol/l になるように溶解した電解液を準備し、その電解液と、前記 3 官能ポリエーテルポリオールポリアクリレートとを重量比で 95 : 5 になるように混合し、DMPA 500 ppm を添加して重合液を調製した。上記負極の上に上述のモノマー／電解液混合液をリチウム金属の上にキャストした。次にキャストした面の上方から、波長 365 nm、強度 30 mW/cm<sup>2</sup> の紫外線を 3 分間照射してモノマーを重合させ、リチウム負極と一体化したゲル状のイオン伝導性高分子層を形成した。これによって得られたイオン伝導性高分子層の厚みは、20 μm であった。

d) ステップ c) で得られたイオン伝導性高分子層／リチウム／負極集電体と、b) で得られた正極集電体／正極／イオン伝導性高分子層を接触させることにより、実施例 4 の電池を作製した。

### 比較例 3

正極側ゲル状イオン伝導性高分子中の非水電解液のリチウム塩濃度を  $1.0 \text{ mol/l}$  と変更したことを除いて、実施例 4 と同様の方法にて電池を作製した。

実施例 4、比較例 3 の電池を定電流  $2.3 \text{ mA}$  で電池電圧  $3.2 \text{ V}$  になるまで充電した。

放電は定電流  $2.3 \text{ mA}$  で電池電圧  $2.0 \text{ V}$  になるまで放電した。

これらの充放電条件での試験結果を図 4 に示す。

図 4 に示すように、実施例 4 の電池は比較例 3 の電池と比べて、優れた充放電サイクル特性を有していることがわかる。これは正極側ゲル状イオン伝導性高分子中に含まれるリチウム塩濃度を負極側のそれよりも高くすることにより、充放電サイクル寿命が長くなることを示している。

図 3 と図 4 とを比較してわかるように、負極活物質に黒鉛粒子表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料を用いた方が、リチウムを用いた電池よりリサイクル特性が優れており、黒鉛粒子表面に非晶質炭素を付着させた炭素材料を本発明の電池に用いるのが最適である。

### 実施例 5

実施例 4 の b) 工程で正極上に透気度  $150 \text{ sec/cm}^3$  のポリエステル製不織布を載せ、その上からモノマー／電解液混合液をキャストすること以外は、実施例 4 と同様に電池を作製した。これによって得られたイオン伝導性高分子層の厚みは  $20 \mu\text{m}$  であった。

## 比較例 4

比較例 4 の電池は、次の a) ~ e) の工程を経て形成される。

- a) 電池の正極は実施例 4 と同様にして得た。
- b) 電解液の塩濃度が  $1.0 \text{ mol/l}$  であること以外は実施例 4 と同様にして正極と一体化したゲル状のイオン伝導性高分子層を形成した。これによって得られたイオン伝導性高分子層の厚みは、 $10 \mu\text{m}$  であった。
- c) 電解液の塩濃度が  $2.0 \text{ mol/l}$  であること以外は実施例 4 と同様にして負極と一体化したゲル状のイオン伝導性高分子層を形成した。これによって得られたイオン伝導性高分子層の厚みは、 $10 \mu\text{m}$  であった。
- d) 実施例 5 で用いたポリエステル製不織布に、ステップ c) で調製したモノマー／電解液混合液を含浸させ、石英ガラス板で挟み、波長  $365 \text{ nm}$ 、強度  $30 \text{ mW/cm}^2$  の紫外線を 3 分間照射してモノマーを重合させ、セパレータと一体化したゲル状のイオン伝導性高分子を形成した。これによって得られたイオン伝導性高分子層の厚みは  $20 \mu\text{m}$  であった。
- e) ステップ b) で得られた正極集電体／正極／イオン伝導性高分子層と、ステップ c) で得られたイオン伝導性高分子層／リチウム／負極集電体との間に、ステップ d) で得られたセパレータと一体化したイオン伝導性高分子層をサンドイッチさせることにより、比較例 4 の電池を作製した。

実施例 5 と比較例 4 の電池を定電流  $2.3 \text{ mA}$  で電池電圧  $4.1 \text{ V}$  になるまで充電し、 $4.1 \text{ V}$  に到達後定電圧で 12 時間充電した。放電は定電流  $2.3 \text{ mA}$ 、 $5 \text{ mA}$ 、 $10 \text{ mA}$  および  $20 \text{ mA}$  の各

電流値で電池電圧 2.75 V になるまで行った。この条件での充放電試験の結果を図 5 のグラフに示す。

図 5 が示すように、イオン伝導性高分子層が 3 層の電池よりも、2 層からなる電池の方が種々の電流値において放電した時の放電容量に大きな差が見られることがわかった。また、セパレータと一体化したイオン伝導性高分子層中のリチウム塩濃度にかかわらず、正極と一体化したイオン伝導性高分子層中のリチウム塩濃度が常に高くないと高電流放電時の電池容量の改善は見られないことがわかった。

## 請 求 の 範 囲

1. リチウム電池用負極と、リチウムを含有、挿入／脱離し得る正極と、正極と負極の間に配置されたイオン伝導性高分子を備えるリチウム二次電池において、

前記イオン伝導性高分子がそれぞれイオン伝導性高分子マトリックスに非水電解液を保持させた負極側および正極側イオン伝導性高分子層の積層体から構成され、かつそれぞれのイオン伝導性高分子マトリックス中の非水電解液内リチウム塩濃度が正極側において負極側よりも高いことを特徴とするリチウム二次電池。

2. 前記負極が電気化学的にリチウムを挿入／脱離しうる炭素材料を活物質として構成され、正極がリチウムを含有するカルコゲナイドを活物質として構成されることを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

3. 正極側イオン伝導性高分子層中に含有した非水電解液のリチウム塩濃度が負極側の対応するリチウム塩濃度よりも少なくとも10%高いことを特徴とする請求項1記載のリチウム二次電池。

4. 前記正極側イオン伝導性高分子層中に含有した非水電解液のリチウム塩濃度が $1.0 \sim 3.5 \text{ mol/l}$ であり、負極側のイオン伝導性高分子層中に含有した非水電解液のリチウム塩濃度が $0.8 \sim 2.2 \text{ mol/l}$ であることを特徴とする請求項1に記載のリチウム二次電池。

5. 前記イオン伝導性高分子マトリックスは、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、もしくは共重合体である請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

6. 前記負極活物質となる炭素材料が、黒鉛粒子の表面に非晶質炭素を付着させたものであることを特徴とする請求項 2 に記載のリチウム二次電池。

7. 前記非水電解液に使用する有機溶媒が、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートおよびそれらの混合溶媒からなる群から選ばれる請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

8. 前記非水電解液に使用する有機溶媒および／またはリチウム塩が、負極側と正極側においてその種類および／または組成において異なることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

9. 負極側および正極側のいずれか一方のイオン伝導性高分子層がセパレータ層のイオン伝導性高分子層と一体に架橋重合したイオン伝導性高分子層であることを特徴とする請求項 1 に記載のリチウム二次電池。

図 1

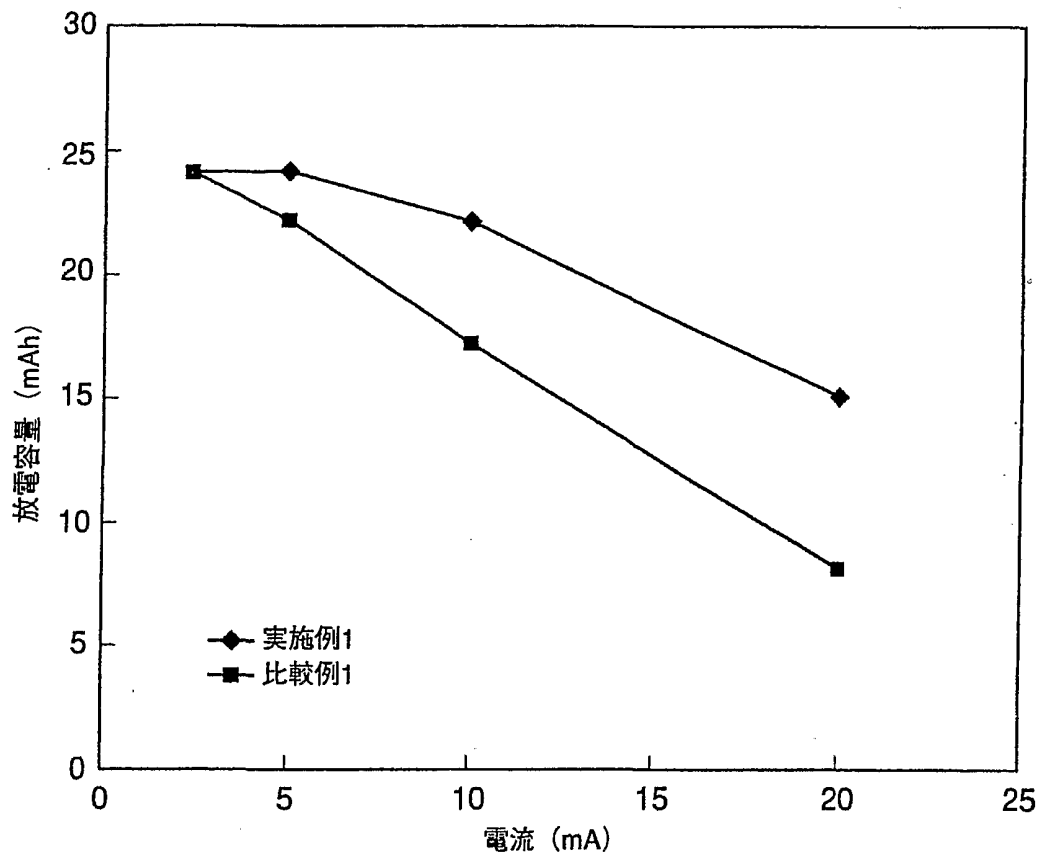


図 2

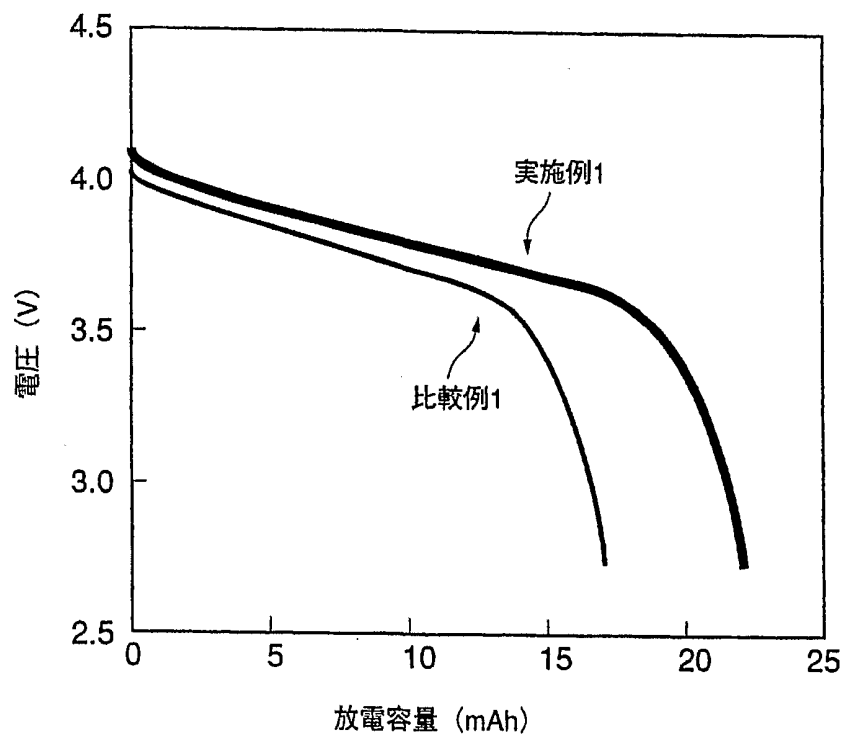


図 3

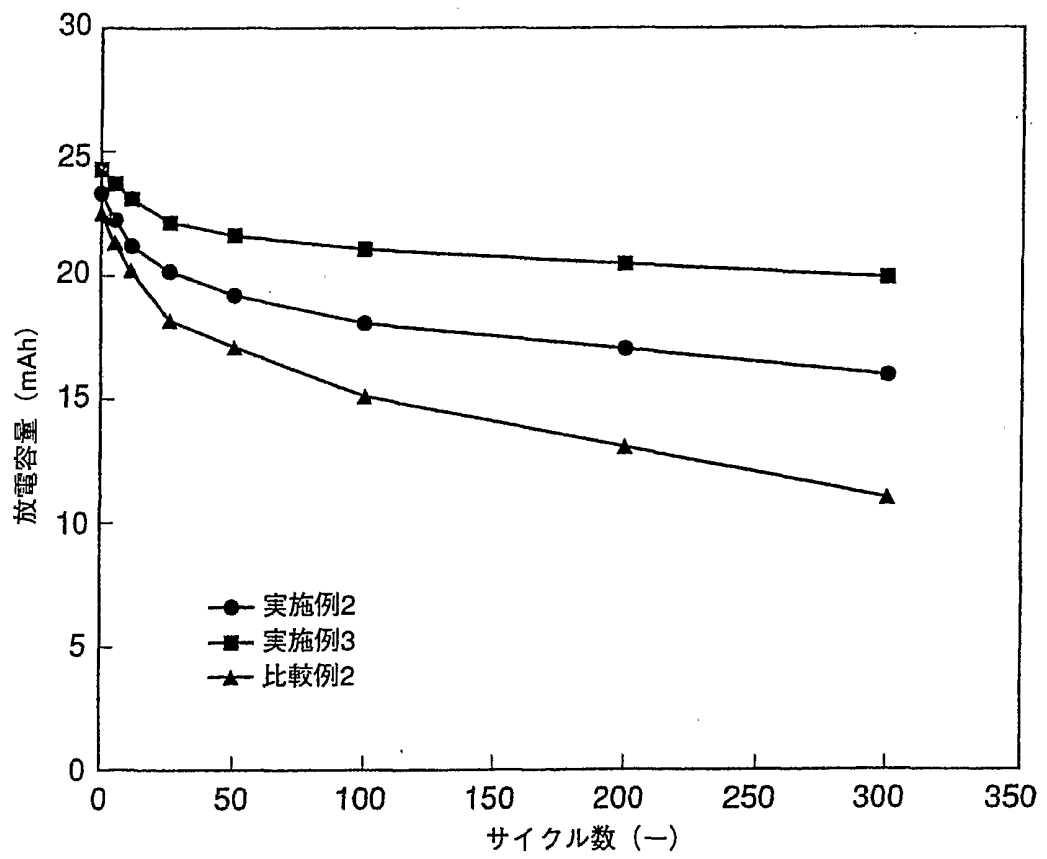


図4.

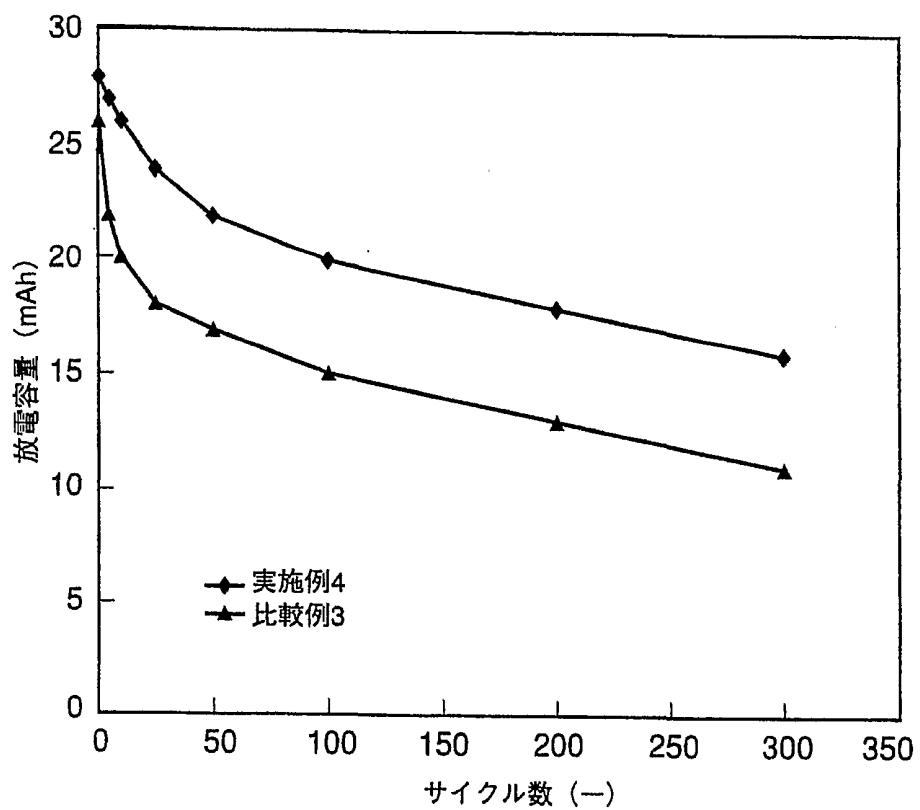
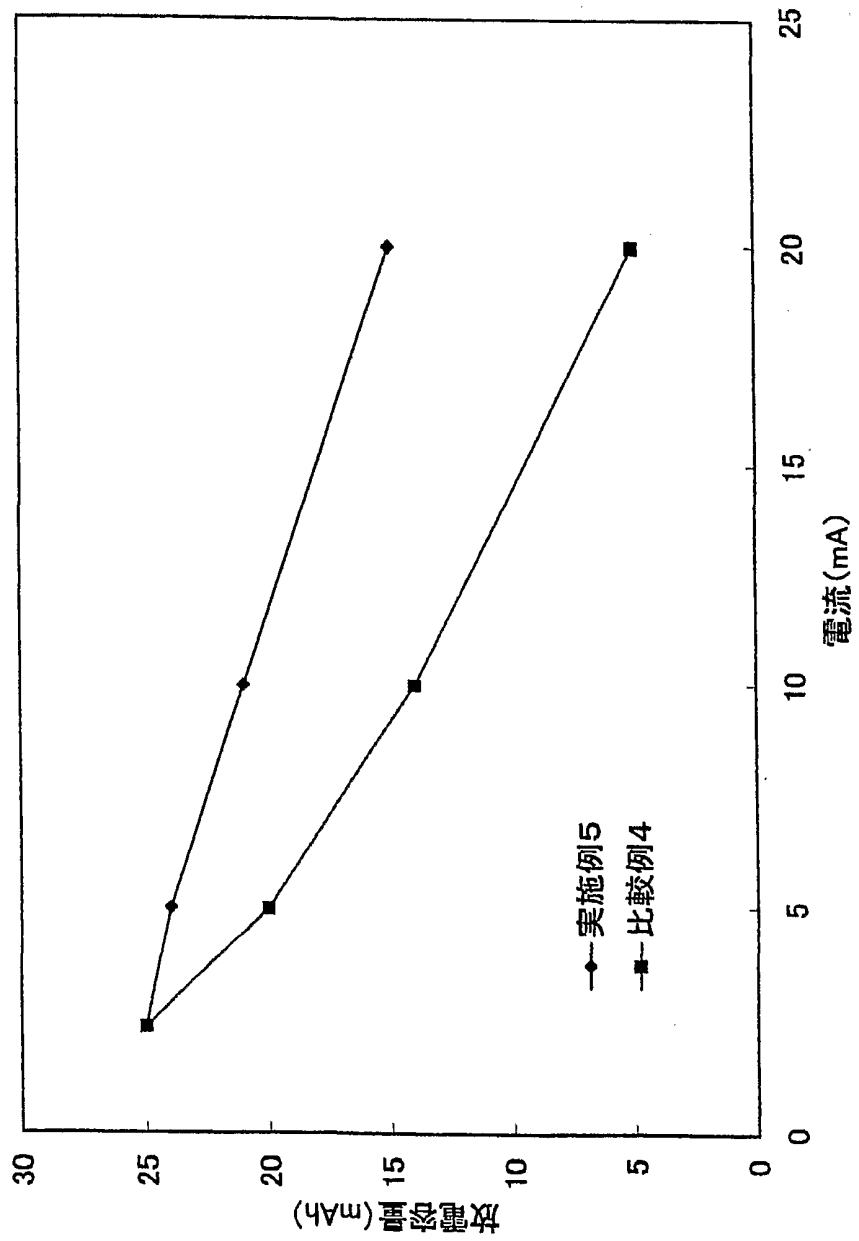


図 5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/08524

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> H01M10/40 H01M4/58 H01M4/02

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.<sup>7</sup> H01M10/40 H01M4/58 H01M4/02

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	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

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 11-288738 A (Ricoh Company, Ltd.), 19 October, 1999 (19.10.99), Claims 1 to 12; Par. Nos. [0033]~[0060] (Family: none)	1-9
Y	JP 5-325631 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 10 December, 1993 (10.12.93), Claim 1; Par. Nos. [0003], [0007], [0042] (Family: none)	1-9
Y	JP 11-16579 A (Sony Corporation), 22 January, 1999 (22.01.99), Par. No. [0025] (Family: none)	1-9
Y	JP 6-96800 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 08 April, 1994 (08.04.94), Par. Nos. [0017]~[0019] (Family: none)	5
Y	JP 2000-90925 A (Osaka Gas Co., Ltd.), 31 March, 2000 (31.03.00), Par. Nos. [0022], [0064] to [0068] (Family: none)	6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. 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  
13 December, 2001 (13.12.01)Date of mailing of the international search report  
25 December, 2001 (25.12.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl <sup>7</sup>	H01M10/40	H01M4/58 H01M4/02
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. Cl <sup>7</sup>	H01M10/40	H01M4/58 H01M4/02
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 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001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 11-288738 A (株式会社リコー) 19. 10月. 1999 (19. 10. 99), 【請求項1】～【請求項12】, 段落番号【0033】～【0060】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 5-325631 A (三菱電線工業株式会社) 10. 12月. 1993 (10. 12. 93), 【請求項1】, 段落番号【0003】, 及び, 【0007】, 及び, 【0042】 (ファミリーなし)	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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	13. 12. 01	国際調査報告の発送日 <b>25. 12. 01</b>
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) 青木千歌子 	4X 9351
		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 11-16579 A (ソニー株式会社) 22. 1月. 1999 (22. 01. 99) , 段落番号【0025】 (ファミリーなし)	1-9
Y	JP 6-96800 A (松下電器産業株式会社) 8. 4月. 1994 (08. 04. 94) , 段落番号【0017】 ~ 【0019】 (ファミリーなし)	5
Y	JP 2000-90925 A (大阪瓦斯株式会社) 31. 3月. 2000 (31. 03. 00) , 段落番号【0022】 , 及び , 【0064】 ~ 【0068】 (ファミ リリーなし)	6