

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 10/40

H01M 4/58

H01M 4/02



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01816391.2

[45] 授权公告日 2005 年 6 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1205688C

[22] 申请日 2001.9.28 [21] 申请号 01816391.2

[30] 优先权

[32] 2000. 9. 29 [33] JP [31] 297764/2000

[86] 国际申请 PCT/JP2001/008524 2001. 9. 28

[87] 国际公布 WO2002/027856 日 2002. 4. 4

[85] 进入国家阶段日期 2003. 3. 27

[71] 专利权人 第一工业制药株式会社

地址 日本京都府京都市

共同专利权人 夏普株式会社

[72] 发明人 佐田勉 武田一成 横田有美子

西村直人 见立武仁 山田和夫

西岛主明 虑太直人

审查员 罗 宁

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 5 页

[54] 发明名称 锂二次电池

[57] 摘要

本发明涉及具有配置于负极与正极间、含有离子传导性高分子的聚合物电解质的锂二次电池。聚合物电解质是正极侧与负极侧的双层构造，并且正极侧聚合物电解质所含的非水电解液中所含的锂盐浓度比负极侧层高。由此可提升电池的充放电循环特性、及高负荷放电时的特性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种锂二次电池，具有锂电池用负极，可含有、嵌入/脱嵌锂的正极、以及配置于正极与负极间的离子传导性高分子层，其特征在于，

所述的离子传导性高分子层是由分别在离子传导性高分子基质中保持非水电解液的负极侧与正极侧的离子传导性高分子层这 2 层所构成，且各自的离子传导性高分子基质中的非水电解液内锂盐的浓度，是正极侧高于负极侧。

2. 如权利要求 1 所述的锂二次电池，其特征在于，所述的负极是以可电化学嵌入/脱嵌锂的碳材料作为活性物质而构成；正极是以含有锂的硫族化物作为活性物质而构成。

3. 如权利要求 1 所述的锂二次电池，其特征在于，正极侧离子传导性高分子层中所含的非水电解液的锂盐浓度，比负极侧的相对应锂盐浓度至少高出 10%。

4. 如权利要求 1 所述的锂二次电池，其特征在于，所述的正极侧离子传导性高分子层中所含的非水电解液的锂盐浓度为 1.0~3.5mol/l；所述的负极侧离子传导性高分子层中所含的非水电解液的锂盐浓度为 0.9~2.0mol/l。

5. 如权利要求 1 所述的锂二次电池，其中，所述的离子传导性高分子基质是在高分子链中只含有环氧乙烷单位、或同时含环氧乙烷单位与环氧丙烷单位二者的聚醚多醇的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合物或共聚物。

6. 如权利要求 2 所述的锂二次电池，其特征在于，构成所述的负极活性物质的碳材料，是表面上附着有非晶碳的石墨粒子。

7. 如权利要求 1 所述的锂二次电池，其中，所述的非水电解液中所使用的有机溶剂选自碳酸乙二酯、异丙二醇碳酸酯、 $\gamma$ -丁内酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯及这些溶剂的混合溶剂。

5

8. 如权利要求 1 所述的锂二次电池，其特征在于，在负极侧与正极侧，所述的非水电解液中所使用的有机溶剂和/或锂盐的种类和/或组成互异。

10

9. 如权利要求 1 所述的锂二次电池，其特征在于，负极侧与正极侧中任一者的离子传导性高分子层，是与隔板层的离子传导性高分子层交联聚合成一体的离子传导性高分子层。

## 锂二次电池

## 5 技术领域

本发明涉及使用离子传导性高分子的锂二次电池。更详言之，本发明涉及具有锂电池用负极、可含有、嵌入或脱嵌锂的正极、及配置于正极与负极之间的离子传导性高分子的锂二次电池。

## 10 背景技术

利用负极中充电时的  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$ ，放电时的  $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$  的电化学反应的锂二次电池，理论能量密度与其他电池相比非常的高，可小型轻量化，所以作为便携式电子设备用、或电动汽车用等的电源，正进行积极的研究、开发。特别是关于最近的便携式电子设备，随性能的急剧提升，电力消耗也急剧增大，因此便要求电源即便在高负荷下也具有优越的放电特性。关于电动汽车用电源，相关其负荷特性的提高，也要求同样或更好的状况。其中，作为采用以往有机电解液的电池（称“锂离子蓄电池”）形式的电池，对采用兼有有机电解液与以往高分子隔板的功能的“锂离子导体”的进行了开发。此种采用锂离子传导性高分子的锂二次电池，具有可小型轻量化、薄型化，且无电解液外漏等较大优点，而备受瞩目。现行市售的采用锂离子传导性高分子的锂二次电池，虽采用将有机电解液（一般是将锂盐溶解于非质子性极性溶剂中的溶液）浸渍或保持于多孔离子传导性高分子基质的状态，但在有机电解液外漏的各种环境下，不能够完全控制。

25

即便关于采用锂离子传导性高分子的锂二次电池，当负极采用金属锂时，抑制负极上析出的锂树枝状物的生长成为用来提高充放电循环特性上的课题，并进行了大量研究。在这些探讨之中，有提出在正极-负极间设置锂浓度不同的离子导体层的方法，譬如日本特开平 6-223877 号、或特开平 8-329983 号公报为代表的方案。在特开平 6-223877

30

号公报中，其特征在于，为抑制所析出的锂树枝状物的生长，在正极-  
负极间设置多个锂盐浓度不同的层。另外，在特开平 8-329983 号公报  
中，其特征在于，为抑制因树枝状锂引起的内部短路，负极侧采用离  
子传导度高的电解质层。二者均以通过抑制内部短路，提供可靠性更  
5 高及循环特性优良的锂二次电池为目的。在特开平 2000-106212 号公  
报中，提出通过正极与负极中至少其中一者的凝胶电解质组成与隔板  
中的凝胶电解质组成不相同，并经常提高含于隔板中的盐浓度，由此  
而改善电池快速放电时的电池性能。但是，此技术是在将负极、正极  
及隔板分别独立形成电解质层之后，必须再将三层予以层叠，所以，  
10 凝胶电解质层的界面数目多，在降低电池内部阻抗上不足，且电池制  
作工序也增多。

这样若采用离子传导性高分子，虽通过负极侧离子传导性高分子  
的改良，可提高锂二次电池的性能，但关于锂二次电池所必须的诸性  
15 能，特别是充放电循环寿命、以及高负荷放电时的特性等期待有更进  
一步的提升。此外，本发明者也考虑到，通过将独立的隔板的离子传  
导性高分子层予以实质上的去除，而减少电解质层的界面数目，并相  
应地减少电池内部阻抗。

20 本发明的公开

首先，上述二项专利文献中，不论何者均属欲抑制负极侧的内部  
短路，但本发明者则尝试针对相关负极侧的锂离子导体进行研究，  
结果获得以下结论。换句话说，即便采用在离子传导性高分子基质中  
含有有机电解液的锂离子传导性高分子时，100%抑制锂树枝状物的生  
25 长也极为困难；另外，若完全抑制锂树枝状物的话，因为负极侧的活  
性将降低，导致高负荷放电特性劣化，以及也有在仅负极侧锂离子传  
导性高分子的各种改良方面，无法以 100%的准确率抑制负极侧的锂  
树枝状物产生的情形。在此，有鉴于到目前为止关于正极侧的离子传  
导性高分子的改良尚处于不足的情况，本发明者便着眼于正极侧的离  
30 子传导性高分子的改良。

5 本发明提供具有锂电池用负极，可含有、嵌入/脱嵌锂的正极、以及配置于正极与负极间的离子传导性高分子的锂二次电池，其中通过各离子传导性高分子基质中的非水电解液内锂盐的浓度为正极侧高于负极侧，可提供与以往电池相比下述各点优良的小型、轻量电池。

即，

10 1) 具有高性能、高能量密度。特别是在本发明中，通过提高正极侧的锂盐浓度，不仅可降低界面阻抗、提高充放电循环特性，而且可提升高负荷充放电时的特性。

2) 通过由直接将离子传导性高分子层的层叠体予以叠合的正极侧与负极侧离子传导性高分子层构成二层构造，去除独立的隔板离子传导性高分子层，可以减少其间的界面数目，并可相应降低电池内部阻抗。

15 3) 当采用碳质材料作为负极活性物质时，因为属于表面上附着有非晶碳的石墨粒子，因此可防止离子传导性化合物的分解，完全无须担心液体外漏于外部，而具有长期可靠性与高安全性。

20 4) 具有极佳作业性。特别是在本发明中，预先将离子传导性高分子的前体分别流延于该负极与正极上之后，再应用通过紫外线照射或热将电解质层交联的方法，或将隔板电解质层与正极及负极中任一层的电解质一体化交联的方法，可达上述目的。

附图的简要说明

25 图 1 是与比较例 1 的电池相比，实施例 1 的本发明电池在不同电流值下的放电容量图。

图 2 是与比较例 1 的电池相比，实施例 1 的本发明电池在 10mA 恒定电流放电时的放电曲线图。

图 3 是与比较例 2 的电池相比，实施例 2 与 3 的本发明电池的充放电循环试验结果图。

30 图 4 是与比较例 3 的电池相比，实施例 4 的本发明电池的充放电

循环试验结果图。

图 5 是与比较例 4 的电池相比，实施例 5 的本发明电池在不同电流值下的放电容量图。

## 5 实施本发明的最佳方式

本发明涉及具有锂电池用负极，可含有、嵌入/脱嵌锂的正极，以及配置于正极与负极间的离子传导性高分子的锂二次电池。

10 根据本发明，其特征在于，上述离子传导性高分子是由分别在离子传导性高分子基质中保持非水电解液的负极侧与正极侧离子传导性高分子层的层叠体构成，且各自的离子传导性高分子基质中的非水电解液内锂盐的浓度是正极侧高于负极侧。

15 根据上述离子传导性高分子基质中的非水电解液内锂盐的浓度是正极侧高于负极侧这一事实，与整体上非水电解液的锂盐浓度均一的情况相比，可获得下述效果。

(1) 正极与离子传导性高分子层之间的界面阻抗降低，高负荷时的放电特性良好。

20 (2) 正极侧离子传导性高分子内的 Li 离子移动被限制，结果可防止锂树枝状物生长至正极侧。

(3) 通过在电池内部构成浓淡电池，提高电池的内电压，可提供高能量密度的二次电池。

25 再者，在本发明中，与上述层叠结构的离子传导性高分子相组合，并采用表面上附着有非晶碳的石墨粒子作为负极活性物质，也为其特征之一。通过在石墨粒子表面上附着非晶碳，便可抑制重复充电循环造成的电池容量降低。此可推测为充电时所产生的锂与电解液间的副反应被抑制的结果所致。

30 本发明的电池可通过在预先准备的负极及正极上分别形成离子传

导性高分子，另外当采用隔板时，在将其装载于任一电极上之后，再分别形成离子传导性高分子，然后二者重叠便可制成，但是并不限于此。

5            作为负极的活性物质，可例举以下电极材料。即可例举锂金属、锂-铝、锂-铅、锂-锡、锂-铝-锡、锂-镓、及伍德（ウッド）合金等含有锂金属的合金等，但并不限于这些。这些负极活性物质可单独使用或合并二种以上使用。

10           再者，负极活性物质也可为石墨这样的可电化学嵌入/脱嵌锂的碳材料。更优选的碳材料为表面上附着有非晶碳的石墨粒子。作为该附着方法，可将石墨粒子浸渍于焦油、铅等煤系重质油、或重油等石油系重质油中，经拉起后，加热至碳化温度以上的温度而分解重质油，并配合需要，粉碎该碳材料而得。通过此类处理，因为有效抑制在充  
15           电时的负极中所发生的有机电解液及锂盐的分解反应，故可改善充放电循环寿命，且防止随此分解反应产生气体。

             再者，在本发明中，作为用于正极的正极活性物质，可例举下述材料。

20           即  $TiS_2$ 、 $SiO_2$ 、 $SnO$  等 IV 族金属化合物； $V_2O_5$ 、 $V_6O_{12}$ 、 $VO_x$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $Sb_2O_3$  等 V 族金属化合物； $CrO_3$ 、 $Cr_2O_3$ 、 $MoS_2$ 、 $WO_3$ 、 $SeO_2$  等 VI 族金属化合物； $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$  等 VII 族金属化合物； $Fe_2O_3$ 、 $FeO$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Ni_2O_3$ 、 $NiO$ 、 $CoS_2$ 、 $CoO$  等 VIII 族金属化合物；或由  
25           通式  $Li_aMX_2$ 、 $Li_aMN_bX_2$ （M、N 是指 I 至 VIII 族的金属，X 是指氧、硫等硫族元素）所表示的，例如锂钴系复合氧化物或锂锰系复合氧化物等金属化合物，甚至聚吡咯、聚苯胺、聚对苯撑、聚乙炔、多并苯系材料等导电性高分子化合物、拟石墨结构碳质材料等，但是并不限于此。

特别是当负极活性物质采用碳质材料时，作为正极活性物质优选从  $\text{Li}_a(\text{A})_b(\text{B})_c\text{O}_2$ （其中，A 是过渡金属元素的一种或二种以上的元素。B 是指由周期表 III B、IV B 及 VB 族非金属元素及半金属元素、碱土金属、Zn、Cu、Ti 等金属元素中选择的一种或二种以上元素。a,b,c 分别为  $0 < a \leq 1.15$ 、 $0.85 \leq b+c \leq 1.30$ 、 $0 < c$ ）所示的层状结构复合氧化物、或含尖晶石结构的复合氧化物的至少一种中选择。

代表性的复合氧化物，可举例如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) 等。若采用这些话，当负极活性物质采用碳质材料时，即便随碳质材料本身的充电、放电而产生电压变化（约  $1\text{V vs. Li/Li}^+$ ），也可显示足够的实用工作电压，以及当负极活性物质采用碳质材料时，具有电池充电、放电反应所必需的 Li 离子在组装电池前便已经以如  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$  等形式含有的优点。

再者，如果有必要，将石墨、碳黑、乙炔碳黑、凯金碳黑（ケッチェンブラック）、碳纤维、导电性金属氧化物等化学稳定性导电材料与活性物质组合使用。

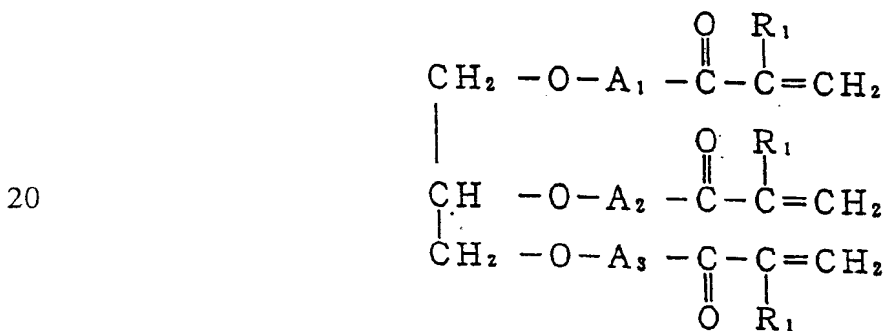
粘合剂可由化学稳定、溶于适当溶剂中、但不被非水电解液所侵袭的热塑性树脂中选择。此种热塑性树脂有多种类已为众所周知，但最好采用如选择性溶解于 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）中的聚偏氟乙烯（PVDF）。

电极则是将活性物质与必要时的导电材料，利用粘合剂树脂溶液进行混练制成糊剂，并采用适当的涂布机将糊剂在金属箔上涂布均匀厚度，经干燥后冲压而制成。活性物质层的粘合剂比率，应为必要的最低限，一般为 1~25 重量%便足够。当使用时，导电材料的量一般为活性物质层的 2~15 重量%。

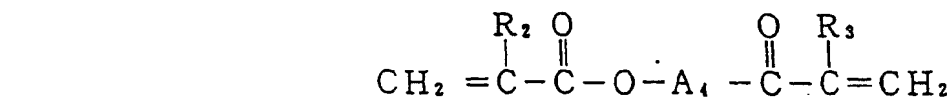
这样所制得的各电极与活性物质层成为一体，并形成各自的离子

传导性高分子层。如前述，这些层是在离子传导性高分子基质中浸渍或保持含有锂盐的非水电解液的层。此类层在宏观上为固体状态，但在微观上则是盐溶液形成连续相，并且比未采用溶剂的高分子固体电解质具有更高的离子传导率。该层是通过将基质高分子的单体，以与含有锂盐的非水电解液的混合物的形式，经热聚合、光聚合等聚合后而制得。

为此而可使用的单体成分，必须含有聚醚片段，且为使聚合物形成三维交联凝胶结构，相关聚合部位必需为多官能团。典型的此类单体是将聚醚多醇末端的羟基用丙烯酸或甲基丙烯酸（总称为“（甲基）丙烯酸”）进行酯化而形成的物质。更为众所周知者，聚醚多醇是以乙二醇、丙三醇、三羟甲基丙烷等多元醇为起始物，并将其单独与环氧乙烷（EO）、或与EO及环氧丙烷（PO）加聚而得。也可单独将多官能团聚醚多醇聚（甲基）丙烯酸酯聚合，或组合单官能团聚醚（甲基）丙烯酸酯进行聚合。典型的多官能团及单官能团单体，可由下面的通式表示。

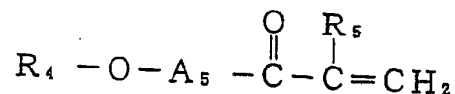


（ $\text{R}_1$ 是指氢原子或甲基； $\text{A}_1$ ， $\text{A}_2$ ， $\text{A}_3$ 是指至少具有3个或3个以上环氧乙烷单位（EO），且含有任意环氧丙烷单位（PO）的聚氧化烯链；PO与EO的数量是PO/EO在0~5范围内，且EO+PO $\geq$ 35）。



( $R_2$ 、 $R_3$  是指氢原子或甲基； $A_4$  是指至少具有 3 个或 3 个以上环氧乙烷单位 (EO)，且含有任意环氧丙烷单位 (PO) 的聚氧化烯链；PO 与 EO 的数量是 PO/EO 在 0~5 范围内，且  $EO+PO \geq 10$ )。

5



( $R_4$  是指低级烷基； $R_5$  是指氢原子或甲基； $A_5$  是指至少具有 3 个或 3 个以上环氧乙烷单位 (EO)，且含有任意环氧丙烷单位 (PO) 的聚氧化烯链；PO 与 EO 的数量是 PO/EO 在 0~5 范围内，且  $EO+PO \geq 3$ )。

10

含有锂盐的非水电解液的溶剂是非质子性极性溶剂。可举例如碳酸乙二酯 (EC)、异丙二醇碳酸酯 (PC)、 $\gamma$ -丁内酯 (GBL)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、或这些溶剂的混合液，但是并不仅限于此。优选 EC 与其他溶剂的混合溶剂，且混合溶剂的种类和/或组成最好正极侧与负极侧互异。譬如当正极侧采用 EC 与 GBL 的混合溶剂时，负极侧可采用 EC 与 EMC 的混合溶剂。

15

电解液是通过将锂盐溶解于上述溶剂中调制而成。各种锂盐虽已为众所周知，但最好使用如  $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$  等。本发明的离子导体采用正极侧与负极侧的双层层叠体，所以正极侧与负极侧可采用不同的锂盐。譬如正极侧使用  $LiBF_4$  时，负极侧可采用  $LiPF_6$ 。

20

25

在本发明中，离子传导性高分子中所含的非水电解液的锂盐浓度，最好是正极侧比负极侧高至少 10%。譬如可将正极侧锂盐浓度设定为 1.0~3.5mol/l，优选为 1.0~2.75mol/l，而将负极侧锂盐浓度设定为 0.9~2.0mol/l。这样可提升电池的诸项特性，特别是高负荷时的放电特性、充放电循环特性。

30

再者，在上述正极侧锂盐浓度的范围内，当将上述的基质高分子单体与含有锂盐的非水电解液混合，并进行聚合时，发现所获得的离子传导性高分子层中所残留单体的量将降低。此也可认为是造成正极与离子传导性高分子层间的界面阻抗降低的原因之一。

单体与含有锂盐的电解液的配合比例，对于聚合后混合物形成交联凝胶状聚合物电解质层，且在其中使非水电解液形成连续相是充分的，但随时间变化无电解液分离并渗出的过剩现象。这一般可通过将单体/电解液比设定在 30/70~2/98 范围，优选设定在 20/80~2/98 范围内而达成。

单体与电解液的混合液，根据聚合方法进行热聚合时，可含有过氧化物系或偶氮系聚合开始剂，而在光聚合时，则可含有 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮这样的光敏剂。关于与电极一体化的凝胶状聚合物电解质层的形成，只要在各自电极的活性物质层上流延单体与电解液的混合液，并施行加热聚合或通过紫外线照射等的光聚合进行即可。另外，当使用隔板时，将隔板装载于任一电极上，并进行如同上述的操作便可。隔板优选由如聚丙烯、聚乙烯或不饱和聚酯系的聚合物制多孔膜所构成，且透气度为 1~500 秒/cm<sup>3</sup>，但并不仅限于此。

最后，将与电极形成一体化的聚合物电解质层相互贴合后，便完成本发明的电池。

## 25 实施例

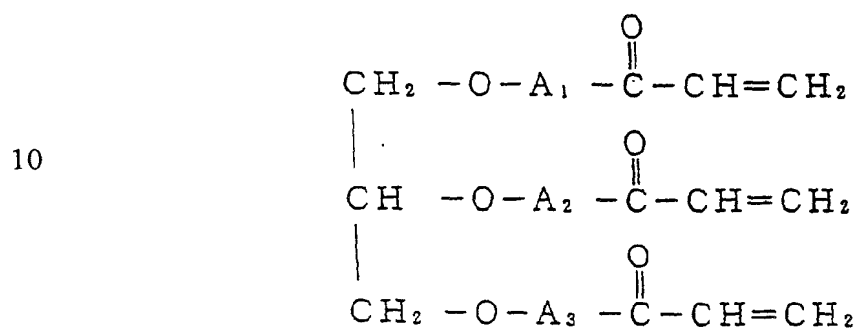
以下实施例是以验证为目的，并无限定之意。

### 实施例 1

将石墨粒子表面上附着有非晶碳的碳材料粉末 100 重量份、粘合剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 9 重量%予以混合后，添加 N-甲基-2-吡咯烷

酮（NMP）并混练溶解，得到糊剂。将此糊剂均匀地涂布有铜箔上，经干燥并冲压后，便制成了负极。

其次，在碳酸乙二酯（EC）与碳酸甲乙酯（EMC）的体积比为 1:2 的混合溶剂中，将  $\text{LiPF}_6$  溶解成 1mol/l 浓度，而调制成非水电解液。此电解液与下式：



（ $\text{A}_1$ ， $\text{A}_2$ ， $\text{A}_3$  是分别含有 3 个或 3 个以上环氧乙烷单位（EO）与 1 个或 1 个以上环氧丙烷单位（PO）的聚氧化烯链，且 PO/EO 的数量为  $\text{PO/EO}=0.25$ ）所示的分子量为 7500~9000 的三官能团聚醚多醇聚丙烯酸酯单体以重量比 90:10 进行混合后，于其中添加 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮（DMPA）1000ppm，调制成聚合液。

其次，将上述所获得的负极活性物质层朝上，并于其上流延上述单体/电解液混合液。接着，由其上方照射波长 365nm、强度  $30\text{mW}/\text{cm}^2$  的紫外线 3 分钟，使单体进行聚合，而形成与负极一体化的厚度  $20\mu\text{m}$  的凝胶状离子传导性高分子层。

其次，在  $\text{LiCoO}_2$  粉末 100 重量份中，混合 5 重量%作为粘合剂的 PDVF、3 重量%作为导电材料的乙炔碳黑，然后添加 NMP 并混练溶解而获得糊剂。将此糊剂均匀地涂布于铝箔上，干燥后经冲压而制成正极。

另外，在 EC 与 $\gamma$ -丁内酯 (GBL) 的体积比为 3:7 的混合溶剂中，将  $\text{LiBF}_4$  溶解成 1.5mol/l 浓度而得到有机电解液。将此有机电解液与上述三官能团聚醚多醇聚丙烯酸酯以重量比 97.5:2.5 比率混合，并添加 DMPA 500ppm 后，调制成聚合液。

5

其次，将上述所获得的正极活性物质层朝上，并于其上流延上述单体/电解液混合液。接着，由其上方照射波长 365nm、强度 30mW/cm<sup>2</sup> 的紫外线 3 分钟，使单体进行聚合，而形成与正极一体化的厚度 20 $\mu\text{m}$  的凝胶状离子传导性高分子层。

10

最后，将分别与正极及负极形成一体化的离子传导性高分子层相互贴合后，便完成电池。

#### 比较例 1

15

除将正极侧凝胶状离子传导性高分子层所含的电解液中的锂盐浓度变更为 1.0mol/l 之外，重复实施例 1 的操作，而制成电池。

20

将实施例 1 及比较例 1 的电池，分别以恒定电流 2.3mA 充电至电池电压为 4.1V 为止，在到达 4.1V 后，利用恒定电压进行充电 12 小时。放电是通过各电池分别以 2.3mA，5mA，10mA 及 20mA 的恒定电流放电至电池电压为 2.75V 为止来进行的。在此条件下的充放电试验结果显示于图 1 的图形中。另外，实施例 1 与比较例 1 的电池，分别以 10mA 的恒定电流进行放电时的放电曲线，显示于图 2 的图形中。

25

如图 1 所示，通过将正极侧离子传导性高分子层中所含的电解液的锂盐浓度，设定为高于负极侧，发现在各种电流值下放电时的放电容量出现较大的差异。

30

另外，如图 2 的放电曲线所示，可以看出实施例 1 的电池与比较

例 1 的电池相比，刚放电后的电压降小，且放电平均电压也变高。这些结果暗示正极与离子传导性高分子之间的界面阻抗变低。

5 其次，为调查实施例 1 与比较例 1 的正极侧离子传导性高分子层中所含的非水电解液的锂盐浓度差对聚合后的离子传导性高分子中所残留单体量有何种程度的影响，将在实施例 1 中形成正极侧离子传导性高分子层时所使用的单体/电解液（锂盐浓度=1.5mol/l），和比较例 1 的单体/电解液（锂盐浓度=1.0mol/l）分别流延于 SUS 箔上，并按照与实施例 1 和比较例相同的条件，使单体进行聚合。对于这样制作的  
10 样品，利用 GPC 测定残留单体的量，结果是：以单体/电解液中的单体为基准，在实施例 1 中为 4.2%，而在比较例 1 中为 7.1%。

由此考虑残留（未聚合）的单体量，也影响到正极与离子传导性高分子之间的界面阻抗。

15

#### 实施例 2

将天然石墨（马达加斯加出产）粉末 100 重量份、作为粘合剂的 PVDF 7 重量%、及作为导电材料的凯金碳黑 1 重量%予以混合后，添加 NMP 并混练溶解，而获得糊剂。将此糊剂均匀地涂布于铜箔上，  
20 经干燥并冲压后，便制成负极。

其次，在 EC 与 DMC 的体积比为 1:2 的混合液中，将  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  溶解成 1mol/l 浓度而得到电解液，将该电解液与实施例 1 中所使用的三官能团聚醚多醇聚丙烯酸酯单体以重量比 90:10 进行混合后，于其中  
25 添加 DMPA 1000ppm，而调制成聚合液。

将上述所获得的负极活性物质层朝上，并于其上流延上述单体/电解液混合液。接着，由其上方照射波长 365nm、强度 30mW/cm<sup>2</sup> 的紫外线 3 分钟，使单体进行聚合，而形成与负极一体化的厚度 20μm  
30 的离子传导性高分子层。

其次，在  $\text{LiCo}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$  粉末 100 重量份中，混合作为粘合剂的 PDVE 5 重量%、作为导电材料的乙炔碳黑 10 重量%，然后添加 NMP 并混练溶解而获得糊剂。将此糊剂均匀地涂布于铝箔上，干燥后经冲压而制成正极。

另外，在 EC 与 GBL 的体积比为 3:7 的混合溶剂中，将  $\text{LiBF}_4$  溶解成 3.5 mol/l 浓度，而获得非水电解液。将此非水电解液与实施例 1 中所使用的三官能团聚醚多醇聚丙烯酸酯以重量比 95:5 的比例进行混合，并添加 DMPA 500ppm 后，便获得了聚合液。

将上述所获得的正极活性物质层朝上，并于其上流延上述单体/电解液混合液。接着，由其上方照射波长 365nm、强度  $30\text{mW}/\text{cm}^2$  的紫外线 3 分钟，使单体进行聚合，而形成与正极一体化的厚度  $20\mu\text{m}$  的离子传导性高分子层。

最后，将分别与正极及负极形成一体化的离子传导性高分子层相互贴合后，便完成电池。

### 20 实施例 3

除将负极活性物质变更为实施例 1 中所使用的附着有非晶碳的石墨碳材料之外，重复实施例 2 的操作，而制作了电池。

### 比较例 2

25 除将正极侧凝胶状离子传导性高分子层所含的电解液中的锂盐浓度设定为 1.0 mol/l，并将负极侧的设定为 2mol/l 之外，重复实施例 2 的操作，而制成了电池。

30 将实施例 2、实施例 3、及比较例 2 的各电池，分别以恒定电流 2.3mA 充电至电池电压为 4.1V 为止，在到达 4.1V 后，利用恒定电压

充电 12 小时。放电是将各电池分别以 2.3mA 的恒定电流放电至电池电压为 2.75V 为止。在此条件下的充放电循环试验结果，显示于图 3 的图形中。

5            如图 3 所示，实施例 2 的电池与比较例 2 的电池相比，在相同的重复充放电次数下可维持较高的放电容量。此意味着通过将正极侧凝胶状离子传导性高分子层的电解质的锂盐浓度设定得高于负极侧，可延长充放电循环寿命。

10           再者，实施例 3 的电池与实施例 2 的电池相比，在相同的充放电重复次数下，实施例 3 的电池比实施例 2 的电池维持更高的放电容量。此表示将采用附着有非晶碳的石墨碳材料作为负极活性物质，可获得比天然石墨更长的充放电循环寿命。

#### 15           实施例 4

             本实施例 4 的电池经下述 a)~e)工序而形成。

             a) 将作为电池的正极活性物质的五氧化钒粉末 100 重量份、粘着材料乙烯-丙烯-1,3-环己二烯共聚物的二甲苯溶液(3 重量%溶液)180  
20           重量份、及作为导电材料的乙炔碳黑 5 重量份予以混合后获得糊剂。将此糊剂涂布于轧制铝箔上，经干燥并冲压后，便制成正极。

             b) 准备一种在 EC、GBL 与 EMC 的混合溶剂 (EC:GBL:EMC=35:35:30 体积%) 中将  $\text{LiBF}_4$  溶解成 2.0 mol/l 浓度的  
25           电解液。将此电解液与上述三官能团聚醚多醇聚丙烯酸酯以重量比 95:5 进行混合后，添加 DMPA 500ppm，而调制成聚合液。

             其次，在 a)所获得的正极上流延上述单体/电解液混合液。接着，由流延面上方照射波长 365nm、强度 30 mW/cm<sup>2</sup> 的紫外线 3 分钟，使  
30           单体进行聚合，而形成与正极一体化的凝胶状离子传导性高分子。这

样所获得的离子传导性高分子层的厚度为  $20\mu\text{m}$ 。

5 c) 采用锂金属作为电池的负极活性物质，将其压接于由铜箔所构成的负极集电板上。接着，为在上述锂金属上形成离子传导性高分子层，进行以下准备工作。即，准备一种在 EC、GBL 与 EMC 的混合溶剂（EC:GBL:EMC=35:35:30 体积%）中将  $\text{LiBF}_4$  溶解成  $1.0\text{ mol/l}$  浓度的电解液。将此电解液与上述三官能团聚醚多醇聚丙烯酸酯以重量比 95:5 进行混合后，添加 DMPA 500ppm，而调制成聚合液。

10 在上述负极上，将上述单体/电解液混合液流延于锂金属上。接着，由流延面上方照射波长  $365\text{nm}$ 、强度  $30\text{ mW/cm}^2$  的紫外线 3 分钟，使单体进行聚合，而形成与负极一体化的凝胶状离子传导性高分子层。这样所获得的离子传导性高分子层的厚度为  $20\mu\text{m}$ 。

15 d) 通过将步骤 c)中所获得的离子传导性高分子层/锂/负极集电体、与 b)中所获得的正极集电体/正极/离子传导性高分子层接触，而制成实施例 4 的电池。

比较例 3

20 除将正极侧凝胶状离子传导性高分子层中的非水电解液的锂盐浓度变更为  $1.0\text{mol/l}$  之外，按照与实施例 4 相同的方法，制作了电池。

将实施例 4、比较例 3 的电池以恒定电流  $2.3\text{mA}$  充电至电池电压为  $3.2\text{V}$  为止。

25

放电是以恒定电流  $2.3\text{mA}$  放电至电池电压为  $2.0\text{V}$  为止。

这些充放电条件下的试验结果，如图 4 所示。

30 如图 4 所示，实施例 4 的电池与比较例 3 的电池相比，可以看出

具有优越的充放电循环特性。此表示通过将正极侧凝胶状离子传导性高分子中所含的锂盐浓度设定得高于负极侧，可延长充放电循环寿命。

5 经比较图 3 与图 4 之后得知，负极活性物质采用石墨粒子表面上附着有非晶碳的碳材料，比用锂的电池具有更优越的循环特性，所以将石墨粒子表面上附着有非晶碳的碳材料用于本发明电池中最为适合。

#### 10 实施例 5

除在实施例 4 的 b) 工序中，在正极上装载透气度为 150 秒/cm<sup>3</sup> 的聚酯制无纺布，并由其上方流延单体/电解液混合液之外，按照与实施例 4 相同的方法，制作了电池。这样所获得的离子传导性高分子层的厚度为 20 $\mu$ m。

15

#### 比较例 4

比较例 4 的电池通过下述 a)~e) 工序而形成。

a) 与实施例 4 同样地获得了电池的正极。

20

b) 除电解液的盐浓度为 1.0mol/l 之外，按照与实施例 4 相同的方法，形成与正极一体化的凝胶状离子传导性高分子层。这样所获得的离子传导性高分子层的厚度为 10 $\mu$ m。

25

c) 除电解液的盐浓度为 2.0mol/l 之外，按照与实施例 4 相同的方法，形成与负极一体化的凝胶状离子传导性高分子层。这样所获得的离子传导性高分子层的厚度为 10 $\mu$ m。

30

d) 在实施例 5 中所使用的聚酯制无纺布上，浸渍步骤 c) 所调制的单体/电解液混合液，并利用石英玻璃板夹住，照射波长 365nm、强

度  $30 \text{ mW/cm}^2$  的紫外线 3 分钟，使单体进行聚合，而形成与隔板一体化的凝胶状离子传导性高分子。这样所获得的离子传导性高分子层的厚度为  $20\mu\text{m}$ 。

5            e) 通过在步骤 b)中所获得的正极集电体/正极/离子传导性高分子层，与步骤 c)中所获得的离子传导性高分子层/锂/负极集电体之间，夹入步骤 d)中所获得的与隔板一体化的离子传导性高分子层，而制成比较例 4 的电池。

10           将实施例 5 与比较例 4 的电池以恒定电流  $2.3\text{mA}$  充电至电池电压为  $4.1\text{V}$  为止，在到达  $4.1\text{V}$  后，利用恒定电压充电 12 小时。放电是以恒定电流  $2.3\text{mA}$ ， $5\text{mA}$ ， $10\text{mA}$  及  $20\text{mA}$  的各电流值放电至电池电压为  $2.75\text{V}$  为止。在此条件下的充放电试验结果，如图 5 所示。

15           如图 5 所示，可以看出离子传导性高分子层为 3 层的电池与由 2 层构成的电池相比，在各种电流值下放电时的放电容量方面出现较大的差异。另外，不管与隔板一体化的离子传导性高分子层中的锂盐浓度如何，如果与正极一体化的离子传导性高分子层中的锂盐浓度不经常维持较高，将无法发现高电流放电时电池容量的改善。

图1

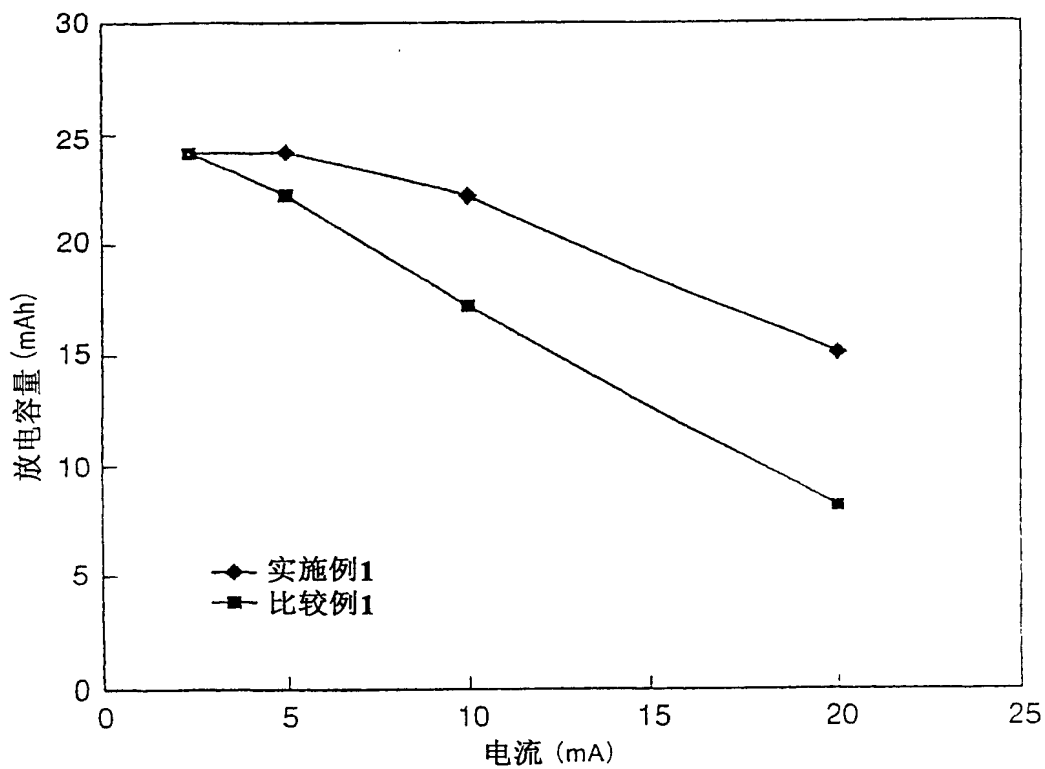


图2

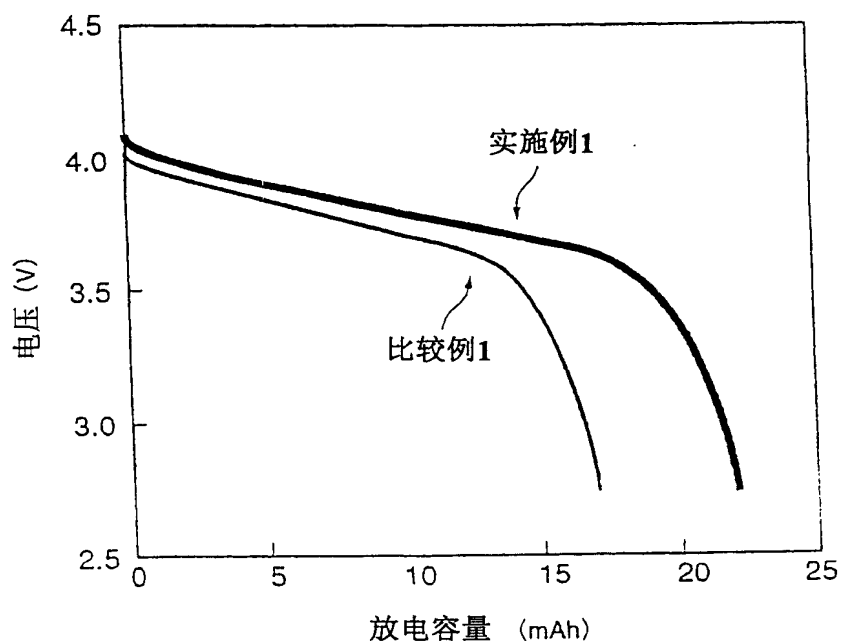


图3

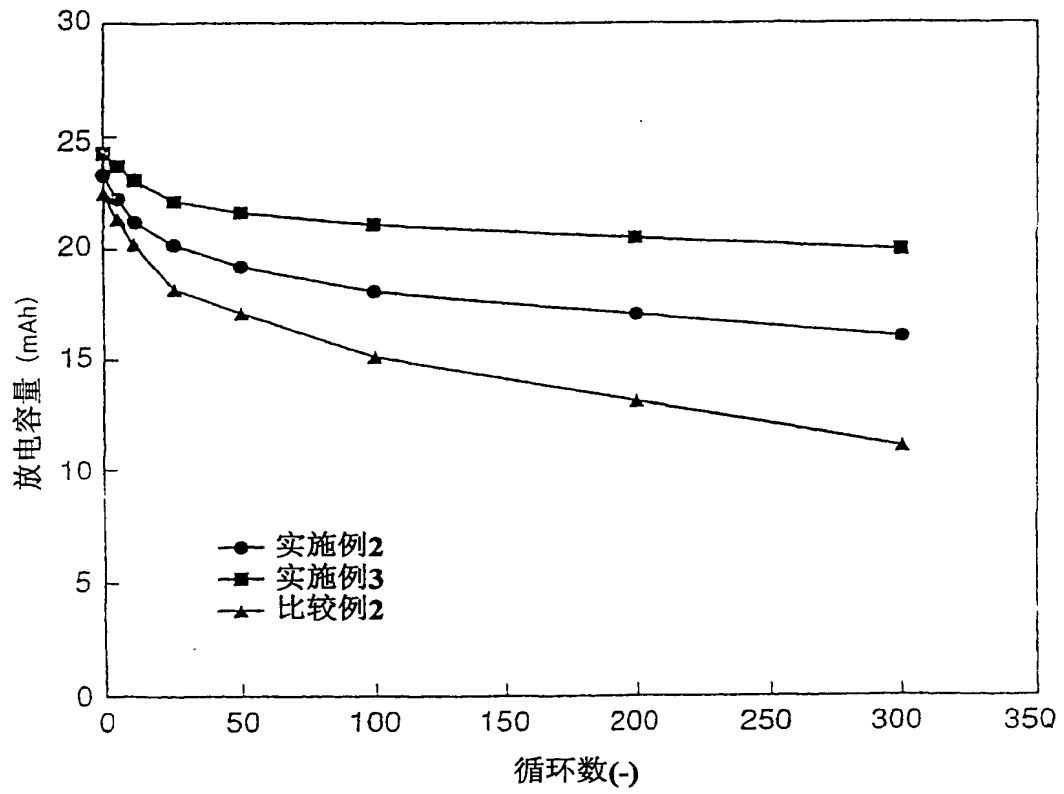


图4

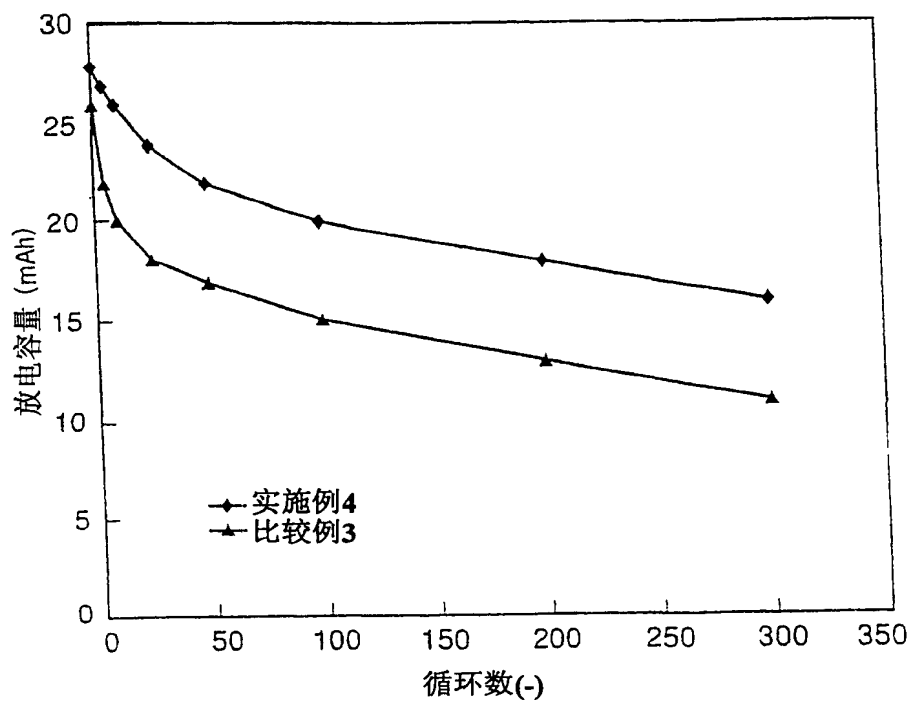


图5

