(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2012-248544
(P2012-248544A)
(43)公開日　平成24年12月13日(2012.12.13)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 10/052	***(2010.01)***	H01M	10/00	１０２	５H０２９
H01M 10/0565	***(2010.01)***	H01M	10/00	１１０	５H０５０
H01M 4/587	***(2010.01)***	H01M	4/58	１０３	
H01M 4/133	***(2010.01)***	H01M	4/02	１０４	
H01M 4/505	***(2010.01)***	H01M	4/50	１０２	

審査請求 有　請求項の数 11　ＯＬ　（全 16 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2012-184351 (P2012-184351)
(22)出願日　平成24年8月23日 (2012.8.23)
(62)分割の表示　特願2007-238100 (P2007-238100)の分割
原出願日　平成19年9月13日 (2007.9.13)
(31)優先権主張番号　特願2006-270616 (P2006-270616)
(32)優先日　平成18年10月2日 (2006.10.2)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　310010081
ＮＥＣエナジーデバイス株式会社
神奈川県相模原市中央区下九沢１１２０番地
(74)代理人　100123788
弁理士　宮崎　昭夫
(74)代理人　100106138
弁理士　石橋　政幸
(74)代理人　100127454
弁理士　緒方　雅昭
(72)発明者　小林　広司
宮城県仙台市太白区郡山六丁目７番１号
ＮＥＣトーキン株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】リチウムポリマー電池

(57)【要約】
【課題】リチウムポリマー電池のエネルギー密度を上げる場合の、レート特性、サイクル特性の向上、セルの膨れ防止等に対して、簡便な方法でリチウムポリマー電池の特性を向上させる。
【解決手段】少なくとも正極、負極、セパレータ、ゲル電解質により構成されるリチウムポリマー電池であって、前記ゲル電解質が溶媒と架橋型高分子と重合開始剤とスルホン酸エステルを含有しており、また、前記負極活物質に黒鉛を用い活物質の密度が１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以下とする。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
正極、セパレータ、負極からなり、かつ、ゲル電解質を含むリチウムポリマー電池において、前記ゲル電解質が溶媒と架橋型高分子とスルホン酸エステルとを含み、前記架橋型高分子が、熱重合可能な重合基を一分子あたり２個以上有する種々の官能基数のモノマー、オリゴマー、または共重合オリゴマーの共重合体であるアクリル系高分子であり、前記負極における活物質が黒鉛材料を主剤とし、前記負極において活物質を含む層の電極密度が１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以下であることを特徴とするリチウムポリマー電池。
【請求項２】
正極、セパレータ、負極からなり、かつ、ゲル電解質を含むリチウムポリマー電池において、前記ゲル電解質が溶媒と架橋型高分子とスルホン酸エステルとを含み、前記架橋型高分子が、熱重合可能な重合基を一分子あたり２個以上有する種々の官能基数のモノマー、オリゴマー、または共重合オリゴマーの共重合体であるアクリル系高分子であり、前記負極における活物質が非晶質炭素材料を主剤とし、前記負極において活物質を含む層の電極密度が０．８０ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以下であることを特徴とするリチウムポリマー電池。
【請求項３】
正極、セパレータ、負極からなり、かつ、ゲル電解質を含むリチウムポリマー電池において、前記ゲル電解質が溶媒と架橋型高分子とスルホン酸エステルとを含み、前記架橋型高分子が、熱重合可能な重合基を一分子あたり２個以上有する種々の官能基数のモノマー、オリゴマー、または共重合オリゴマーの共重合体であるアクリル系高分子であり、前記負極における活物質がＳｉまたはＳｉ化合物材料を主剤とし、前記負極において活物質を含む層の電極密度が０．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．３０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることを特徴とするリチウムポリマー電池。
【請求項４】
前記架橋型高分子が、２官能アクリレートと３官能アクリレートとの共重合体であるアクリル系高分子である請求項１から３のいずれか１項に記載のリチウムポリマー電池。
【請求項５】
前記架橋型高分子が、重合開始剤として過酸化物を用いて重合されることを特徴とする請求項１から４のいずれか１項に記載のリチウムポリマー電池。
【請求項６】
前記スルホン酸エステルが環状スルホン酸エステル、環状ジスルホン酸エステル又は鎖状ジスルホン酸エステルの少なくとも一種で構成される請求項１から５のいずれか１項に記載のリチウムポリマー電池。
【請求項７】
前記環状ジスルホン酸エステルが、メチレンメタンジスルホネート、エチレンメタンジスルホネート及びプロピレンメタンジスルホネートから選ばれる少なくとも一種である請求項６に記載のリチウムポリマー電池。
【請求項８】
前記環状スルホン酸エステルが、１，３－プロパンスルトン又は１，４－ブタンスルトンの少なくとも一種で構成される請求項６に記載のリチウムポリマー電池。
【請求項９】
前記溶媒が少なくとも鎖状カーボネート又は環状カーボネートを含有する請求項１から８のいずれか１項に記載のリチウムポリマー電池。
【請求項１０】
前記正極が活物質としてマンガン酸リチウム又はコバルト酸リチウムを含有する請求項１から９のいずれか１項に記載のリチウムポリマー電池。
【請求項１１】
前記正極がコバルト酸リチウムを含有し、前記ゲル電解質がビニレンカーボネートを含

有する溶媒を含有する請求項１から１０のいずれか１項に記載のリチウムポリマー電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ゲル電解質にスルホン酸エステルを含有するリチウムポリマー電池に関する。
【背景技術】
【０００２】
リチウムポリマー電池は、薄型化が可能であること、形状選択の自由度の高さ、電解液を用いないことに依る安全性の高さなどから、モバイル機器用の電源などとして注目されている。最近では、用いられるモバイル機器の機能の増加に伴い、高エネルギー化とそれに伴う電池特性の改善が技術開発の目標となっている。
【０００３】
こうした中で重要な技術課題として、１．安全性の向上、２．サイクル特性の改善、３．高エネルギー密度化などが挙げられる。このなかで、安全性の向上については、材料の耐熱性の高いマンガン系正極や、液漏れの起こらないゲル電解質が採用された電池が種々の機器に用いられている。サイクル特性の改善については、スルホン酸エステルを添加剤として加えることが本出願人により、特願２００６－６４０４９号として出願されている。高エネルギー密度化については、特許文献１において、物理ゲルを用いたリチウムポリマー電池において、ゲル電解質－活物質複合電極の多孔度を適切に規定することで容量密度が向上することが提案されている。このように、ゲル電解質を用いたリチウムポリマー電池においては、ゲル電解質の材質だけでなく、電極材料、セル形状、セル作製条件、電解液材料などの選択が極めて重要である。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【特許文献１】特開平１１－３０７１００号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、上記従来技術を用いたリチウムポリマー電池において、エネルギー密度を上げるために電極密度を上げる場合、物理ゲルを用いる場合は電極シート中に物理ゲルを混合し、それに電解液を吸収させるという工法を採るため、電極密度を上げることが難しく、化学ゲルを用いる場合は、ポリマー前駆体溶液の粘度が通常の電解液と比較して高いために電極への浸透性が低く、特性が低下するという問題がある。
【０００６】
本発明は上記問題点に鑑みなされたものである。本発明の課題は、リチウムポリマー電池のエネルギー密度を上げる場合の、レート特性、サイクル特性の向上、セルの膨れ防止等に対して、簡便な方法でリチウムポリマー電池の特性を向上させることにある。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
前記課題を解決するため、本発明のリチウムポリマー電池は、少なくとも正極、負極、セパレータ、ゲル電解質により構成されるリチウムポリマー電池であって、前記ゲル電解質が溶媒と架橋型高分子とスルホン酸エステルを含有しており、前記負極における活物質が黒鉛材料を主剤とし、前記負極において活物質を含む層の電極密度が１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以下である。また、前記負極における活物質が非晶質炭素材料を主剤とした場合、前記負極において活物質を含む層の電極密度が０．８０ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、前記負極における活物質がＳｉまたはＳｉ化合物材料を主剤とした場合は、前記負極において活物質を含む層の電極密度が０．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．３０ｇ／ｃｍ^{3}以下である。

【０００８】
なお、架橋型高分子は、アクリル系高分子が好ましく、重合開始剤として過酸化物を用いて重合されることが好ましく、溶媒は少なくとも鎖状カーボネート及び環状カーボネートを含有することが好ましく、スルホン酸エステルが環状スルホン酸エステル、環状ジスルホン酸エステル又は鎖状ジスルホン酸エステルの少なくとも一種で構成されることが好ましく、正極が活物質としてマンガン酸リチウム又はコバルト酸リチウムを含有することが好ましい。
【０００９】
ゲル電解質を含むリチウムポリマー電池では、そのゲル電解質の前駆体であるプレゲル溶液に、種々の官能基数を有するアクリル系高分子、重合開始剤、及びレート特性、サイクル特性を向上させるためスルホン酸エステルを含有させることにより、初期充電時のガス発生を抑制でき、かつゲル電解質と正極、負極、及びセパレータとの間の相乗効果により、リチウムの正極、負極との受け渡しがスムーズになり、電解液同等のレート特性、サイクル特性を提供することができる。ここでいう相乗効果とは以下のことを指す。すなわち、初期の充電により有機硫黄化合物が反応し負極表面に一般的にＳＥＩ（Ｓｏｌｉｄ Ｅｌｅｃｔｒｏｌｙｔｅ Ｉｎｔｅｒｆａｃｅ）膜と呼ばれる皮膜が形成される。皮膜が形成されることにより、負極活物質と電子との受け渡しがスムーズになる。また、種々の官能基数を有するアクリル系高分子（具体的には鎖の短いもの、長いもの、重合基数が多いが鎖の短いもの）を混ぜることにより、セパレータと各電極との密着性が向上する。具体的にはセパレータの細孔には鎖の短いものが存在することにより含浸性が向上し、また重合基数が多いものが存在するとゲル化能力が向上し、かつセパレータの細孔にある高分子と反応することにより部材の密着性が向上する。以上の要素が相乗し特性が向上することになる。また、エネルギー密度を上げるためには、活物質を含む層の電極密度を上げるのが有効であるが、負極においては、密度を上げすぎると、リチウムの受け入れ特性の低下、ポリマー前駆体溶液の電極への浸透性の低下により、特性が低下する。逆に密度を下げた場合は、前記問題点は発生しないが、エネルギー密度の低下、活物質同士の電気的接触不良によるレート特性の低下が起こる。
【発明の効果】
【００１０】
本発明によれば、リチウムポリマー電池において、そのゲル電解質成分としてスルホン酸エステルを含み、負極活物質が黒鉛材料を主剤とした場合、前記負極において活物質を含む層の電極密度が１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、また、前記負極における活物質が非晶質炭素材料を主剤とした場合、前記負極において活物質を含む層の電極密度が０．８０ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、前記負極における活物質がＳｉまたはＳｉ化合物材料を主剤とした場合は、前記負極において活物質を含む層の電極密度が０．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．３０ｇ／ｃｍ^{3}以下であることにより、サイクル特性の向上、セル膨れの抑制が図れる。
【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】本発明のリチウムポリマー電池の正極の構成を説明する図。
【図２】本発明のリチウムポリマー電池の負極の構成を説明する図。
【図３】本発明のリチウムポリマー電池の巻回後の電池要素の構成を説明する図。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
本発明のリチウムポリマー電池で使用される正極は、アルミニウム箔等の金属からなる集電体に正極活物質層を塗布、乾燥したものを圧縮し成型したものであり、負極は、銅箔等の金属からなる集電体に負極活物質を含む層を塗布、乾燥したものを圧縮し成型したものである。負極の活物質を含む層の電極密度（以下、負極電極密度と記載）は負極活物質として黒鉛材料を使用した場合は１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以下が好ましく、更に好ましくは１．４０～１．６０ｇ／ｃｍ^{3}である。１．６５ｇ／ｃｍ^{3}より大き

い場合は、サイクル後のセル膨れが大きく、サイクル特性も悪化する。１．３５ｇ／ｃｍ^{3}より小さい場合は、活物質同士の接触が不十分となりレート特性が低下し、また、エネルギー密度を上げることが難しい。同様に負極活物質として非晶質炭素材料を使用した場合の負極電極密度は０．８０ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以下が好ましく、更に好ましくは０．９０～１．３０ｇ／ｃｍ^{3}である。また、負極活物質としてＳｉまたはＳｉ化合物材料を使用した場合は０．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．３０ｇ／ｃｍ^{3}以下が好ましく、更に好ましくは０．８０～１．２０ｇ／ｃｍ^{3}である。セパレータは、不織布、ポリオレフィン微多孔膜などリチウムポリマー電池で一般的に使用されるものであれば特に限定はされない。正極と負極をセパレータを介して積み重ねて積層体を製作し、あるいは正極と負極をセパレータを介して扁平に巻回した後成型した巻回体を製作し、積層体あるいは巻回体をラミネート材等の外装材に入れた後、ゲル電解質を注入し処理することによりリチウムポリマー電池を作製する。

【００１３】

ゲル電解質に含まれるゲル化成分として、たとえば熱重合可能な重合基を一分子あたり２個以上有するモノマー、またはオリゴマー、共重合オリゴマーなどが挙げられる。このゲル化成分としては、アクリル系高分子を形成する、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、プロピレンジアクリレート、ジプロピレンジアクリレート、トリプロピレンジアクリレート、１，３－ブタンジオールジアクリレート、１，４－ブタンジオールジアクリレート、１，６－ヘキサンジオールジアクリレートなどの２官能アクリレート、また、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートなどの３官能アクリレート、また、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートなどの４官能アクリレート、および、上記メタクリレートモノマーなどが挙げられる。これらの他に、ウレタンアクリレート、ウレタンメタクリレートなどのモノマー、これらの共重合体オリゴマーやアクリロニトリルとの共重合体オリゴマーが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００１４】

また、ポリフッ化ビニリデンやポリエチレンオキサイド、ポリアクリロニトリルなどの、可塑剤に溶解させ、ゲル化させることのできるポリマーも使用できる。

【００１５】

ゲル成分としては、上述のモノマー、オリゴマー、またはポリマーに限定されるものではなく、ゲル化可能なものであれば、使用できる。また、ゲル化には一種類のモノマー、オリゴマーまたはポリマーに限定されるものではなく、必要に応じて２～数種のゲル化成分を混合しても使用できる。

【００１６】

ゲル電解質に含まれる溶媒としては、プロピレンカーボネート（ＰＣ）、エチレンカーボネート（ＥＣ）、ブチレンカーボネート（ＢＣ）、ビニレンカーボネート（ＶＣ）等の環状カーボネート類、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）、ジプロピルカーボネート（ＤＰＣ）等の鎖状カーボネート類、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸エチル等の脂肪族カルボン酸エステル類、γ－ブチロラクトン等のγ－ラクトン類、１，２－エトキシエタン（ＤＥＥ）、エトキシメトキシエタン（ＥＭＥ）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、２－メチルテトラヒドロフラン等の環状エーテル類、ジメチルスルホキシド、１，３－ジオキソラン、ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、プロピルニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、１，３－ジメチル－２－イミダゾリジノン、３－メチル－２－オキサゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、１，３－プロパンスルトン、アニソール、Ｎ－メチルピロリドン、フッ素化カルボン酸エステルなどの非プロトン性有

機溶媒を一種又は二種以上を混合して使用できるが、これらに限定されるものではない。

【００１７】

ゲル電解質に含ませるスルホン酸エステルとしては、環状モノスルホン酸エステル、環状ジスルホン酸エステル、鎖状スルホン酸エステルなどが適宜使用できる。環状モノスルホン酸エステルとしては１，３－プロパンスルトン（１，３－ＰＳ）、α－トリフルオロメチル－γ－スルトン、β－トリフルオロメチル－γ－スルトン、γ－トリフルオロメチル－γ－スルトン、α－メチル－γ－スルトン、α，β－ジ（トリフルオロメチル）－γ－スルトン、α，α－ジ（トリフルオロメチル）－γ－スルトン、α－ウンデカフルオロペンチル－γ－スルトン、α－ヘプタフルオロプロピル－γ－スルトン、１，４－ブタンスルトン（１，４－ＢＳ）などがあげられる。環状ジスルホン酸エステルとしてはメチレンメタンジスルホネート（ＭＭＤＳ）、エチレンメタンジスルホネート（ＥＭＤＳ）、プロピレンメタンジスルホネート（ＰＭＤＳ）等があげられる。鎖状スルホン酸エステルとしては、メタンスルホン酸メチルエステル、メタンスルホン酸エチルエステル、ブスルファン、ジメチル－メタンジスルホネートなどが挙げられる。

【００１８】

これらスルホン酸エステルの中でも１，３－ＰＳやＭＭＤＳを使用することが特に好ましい。１，３－ＰＳやＭＭＤＳはリチウムイオン二次電池の電極上での分解皮膜を形成すると考えられている。例えば、１，３－ＰＳの最低空軌道エネルギー（ＬＵＭＯ）は０．０７ｅＶであり、１，３－ＰＳが溶媒分子であるＥＣ（ＬＵＭＯ：１．１８ｅＶ）やＤＥＣ（ＬＵＭＯ：１．２６ｅＶ）よりも先に分解し皮膜を形成することが考えられる。その結果、溶媒分子の分解が抑制され、ガス発生による電池の膨れの抑制やレート特性改善が期待できる。また、例えば正極にマンガン酸リチウムを含む場合には１，３－ＰＳの添加によってゲル中に溶出したＭｎが負極表面に吸着することを防止し、結果として抵抗上昇によるレート特性の低下の抑制やサイクル特性向上に有効であると考えられる。

【００１９】

これらのゲル電解質中に含まれるスルホン酸エステルの濃度は、特に限定されるものではないが、正極活物質としてマンガン酸リチウムを含む正極を使用した二次電池の場合には、０．１質量％以上３．０質量％以下が好ましく、更に好ましくは０．５質量％以上１．０質量％以下が特に好ましい。０．１質量％未満では電極表面に十分な皮膜が形成されず、サイクルト特性やレート特性の改善効果が小さい。３．０質量％を越えると、抵抗が高くなってレート特性が悪くなる。

【００２０】

本発明においては、ゲル電解質に更にビニレンカーボネートを適宜含有させることも有効である。ビニレンカーボネートは特に、正極にコバルト酸リチウムを用いた場合に効果が大きく、含有するビニレンカーボネートの濃度は、０．１質量％以上３．０質量％以下が好ましく、特に好ましくは０．１質量％以上１．０質量％以下である。

【００２１】

正極活物質としてコバルト酸リチウムを用いる場合には、ゲル電解質中に含まれるスルホン酸エステルの濃度は、特に限定されるものではないが、０．５質量％以上５．０質量％以下が好ましい。０．５質量％未満では電極表面に十分な皮膜が形成されず、サイクル特性やレート特性の改善効果が小さい。５．０質量％を越えると、抵抗が高くなってレート特性が悪くなる。

【００２２】

ゲル電解質に含まれる支持塩としては、特に限定されないが$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsPF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiN(CF_3O_2)_2$など一般的にリチウムポリマー電池に用いられる電解質が使用できる。

【００２３】

本発明において、必要に応じて、熱重合開始剤としてベンゾイン類、パーオキサイド類などが使用できるが、これらに限定されるものではない。

【００２４】

また、正極活物質として、例えば、$LiCoO_2$、$LiNiO_2$、$LiNi_{1-x}Co_xO_2$、$LiNi_xMn_{2-x}O_4$（０＜ｘ＜１）、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$、$LiMn_2O_4$、$LiFePO_4$などのＬｉ複合酸化物正極材料が挙げられ、これらのＬｉ含有複合酸化物の遷移金属部分を他の元素で置換させたものでもよく、また、これらの混合物でも良いが、これらに限定されるものではない。

【００２５】

負極活物質としてのＳｉまたはＳｉ化合物材料とは、Ｓｉを主体とする材料、例えば結晶性Ｓｉ、非晶質Ｓｉ、またはＳｉとＦｅ、Ｃｏ、Ｎｉ、Ｃｕなどとの化合物など、前記ＳｉまたはＳｉ化合物を炭素材料などで被覆を行ったＳｉ－炭素複合材料などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００２６】

セパレータとして、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン、フッ素樹脂等の多孔性フィルムがなどが使用できるが、これに限定されるものではない。

【実施例】

【００２７】

実施例により本発明を図面を参照して詳細に説明するが、本発明は、この実施例に限定されるものではない。

【００２８】

図１は本発明のリチウムポリマー電池の正極の構成を説明する図であり、図２は本発明のリチウムポリマー電池の負極の構成を説明する図であり、図３は本発明のリチウムポリマー電池の巻回後の電池要素の構成を説明する図である。

【００２９】

（実施例１）

先ず、図１により正極の作製について説明する。$LiMn_2O_4$を８５質量％、導電補助材としてアセチレンブラックを７質量％、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン８質量％とを混合したものに、Ｎ－メチルピロリドンを加えてさらに混合して正極スラリーを作製した。これをドクターブレード法により集電体となる厚さ２０μｍのＡｌ箔２の両面にロールプレス処理後の厚さが１６０μｍになるように塗布し、正極活物質塗布部３を形成した。なお、両端部にはいずれの面にも正極活物質が塗布されていない正極活物質非塗布部４を設け、一方の正極活物質非塗布部４に正極導電タブ６を設け隣り合わせて片面のみ塗布した正極活物質片面塗布部５を設けて正極１とした。

【００３０】

次に、図２により負極の作製について説明する。黒鉛９０質量％、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン１０質量％とを混合し、Ｎ－メチルピロリドンを加えてさらに混合して負極スラリーを作製した。これを集電体となる厚さ１０μｍのＣｕ箔８両面にロールプレス処理後の厚さが１２０μｍ、電極密度が１．５０ｇ／ｃｍ^{3}になるように塗布し、負極活物質塗布部９を形成した。なお、両端部の一方の端面には片面のみ塗布した負極活物質片面塗布部１０と負極活物質が塗布されていない負極活物質非塗布部１１を設け、負極導電タブ１２を取り付け負極７とした。

【００３１】

図３により電池要素の作製について説明する。膜厚１２μｍ、気孔率３５％のポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータ１３を二枚溶着して切断した部分を巻回装置の巻き芯に固定し巻きとり、正極１（図１）、及び負極７（図２）の先端を導入する。正極１は正極導電タブ６の接続部の反対側を、負極７は負極導電タブ１２の接続部側を先端側として、負極は二枚のセパレータの間に、正極電極はセパレータの上面にそれぞれ配置して巻き芯を回転させ巻回し、電池要素（以下ジェリーロール（Ｊ／Ｒ）と表記）を形成した。

【００３２】

このＪ／Ｒをエンボス加工したラミネート外装体に収容し、正極導電タブ６と負極導電タブ１２を引き出しラミネート外装体の辺を折り返し、プレゲル溶液注液用の部分を残して熱融着を行った。

【００３３】
プレゲル溶液は、エチレンカーボネート（ＥＣ）３０質量％とジエチルカーボネート（ＤＥＣ）５８質量％に、リチウム塩としてＬｉＰＦ$_6$１２質量％からなる電解液に対して、１，３－ＰＳを１質量％、ゲル化剤としてトリプロピレングリコールジアクリレートとトリメチロールプロパントリアクリレートをそれぞれ３．８質量％、１．０質量％を加え、よく混合した後に、重合開始剤として、ｔ－ブチルパーオキシピバレートを０．５質量％混合することで作製した。
【００３４】
次に、プレゲル溶液を注液部分から注液し真空含浸を行い、リチウムポリマー電池を得た。
【００３５】
得られたリチウムポリマー電池を、電池電圧４．２Ｖまで充電し（充電条件：電流０．２Ｃ、時間６．５時間、温度２０℃）、０．２Ｃで電池電圧３．０Ｖまで放電し、そのときの放電容量を初期容量とした。
【００３６】
得られたリチウムポリマー電池のレート特性は、電池電圧４．２Ｖまで充電された電池を放電レート（０．２Ｃ）で電池電圧３．０Ｖまで放電し得られた放電容量を１００とし、放電レート（１．０Ｃ）で放電し得られた放電容量との比で表１に表した。
【００３７】
得られたリチウムポリマー電池のサイクル後のセル体積変化率は、初期充電後のセル体積を１．０とし、サイクル後のセル体積との比で表１に表した。なお、サイクルの条件は、充電：上限電圧４．２Ｖ、電流１．０Ｃ、時間２．５時間、放電：下限電圧３．０Ｖ、電流１．０Ｃとし、いずれも２０℃で実施した。容量維持率は、１サイクル目の放電容量（１．０Ｃ）に対する１００サイクル目の放電容量（１．０Ｃ）の割合で示した。
【００３８】
（実施例２）
負極電極密度を１．６５ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１と同様にセルを作製し、評価を行った。
【００３９】
（実施例３）
負極電極密度を１．６０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１と同様にセルを作製し、評価を行った。
【００４０】
（実施例４）
負極電極密度を１．４０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１と同様にセルを作製し、評価を行った。
【００４１】
（実施例５）
負極電極密度を１．３５ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１と同様にセルを作製し、評価を行った。
【００４２】
（比較例１）
負極電極密度を１．７０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１と同様にセルを作製し、評価を行った。
【００４３】
（比較例２）
負極電極密度を１．３０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１と同様にセルを作製し、評価を行った。
【００４４】
実施例１～５および比較例１、２についてのレート特性、容量維持率、セル体積変化率

について表１に示した。

【００４５】

【表１】

	負極電極密度 (g/cm^3)	レート特性（%） 1.0C/0.2C	容量維持率（%） （100サイクル /1サイクル）	セル体積 変化率（%）
実施例１	1.50	95	91	1.0
実施例２	1.65	92	80	5.2
実施例３	1.60	93	85	3.3
実施例４	1.40	89	87	1.2
実施例５	1.35	84	83	1.1
比較例１	1.70	75	66	15.0
比較例２	1.30	78	80	1.1

【００４６】

本発明のリチウムポリマー電池において、表１の実施例１～５に示すように、負極電極密度が１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以下の場合、レート特性等において、それ以上の電極密度とした比較例１よりも明らかに特性が良好であることがわかった。

【００４７】

（実施例６）

１，３－ＰＳの代わりにＭＭＤＳを用いる以外、実施例１と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００４８】

（実施例７）

１，３－ＰＳの代わりにＭＭＤＳを用いる以外、実施例２と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００４９】

（実施例８）

１，３－ＰＳの代わりにＭＭＤＳを用いる以外、実施例３と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００５０】

（実施例９）

１，３－ＰＳの代わりにＭＭＤＳを用いる以外、実施例４と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００５１】

（実施例１０）

１，３－ＰＳの代わりにＭＭＤＳを用いる以外、実施例５と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００５２】

（比較例３）

１，３－ＰＳの代わりにＭＭＤＳを用いる以外、比較例１と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００５３】

（比較例４）

１，３－ＰＳの代わりにＭＭＤＳを用いる以外、比較例２と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００５４】
実施例６～実施例１０および比較例３、比較例４についてのレート特性、容量維持率、セル体積変化率について表２に示した。
【００５５】
【表２】

	負極電極密度 (g/cm^3)	レート特性（%） 1.0C/0.2C	容量維持率（%） (100サイクル/ 1サイクル)	セル体積 変化率(%)
実施例６	1.50	95	94	0.7
実施例７	1.65	92	83	4.5
実施例８	1.60	94	88	2.9
実施例９	1.40	90	90	1.0
実施例１０	1.35	83	84	1.1
比較例３	1.70	77	69	13.5
比較例４	1.30	79	81	1.1

【００５６】
本発明のリチウムポリマー電池において、表２の実施例６～実施例１０に示すように、負極活物質が黒鉛の場合、負極電極密度が１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以下の場合、レート特性等においてそれ以上の電極密度とした比較例３よりも明らかに特性が良好であることがわかった。
【００５７】
（実施例１１）
正極コバルト酸リチウムを用いた本実施例における正極は次のように作製した。ＬｉＣｏＯ$_2$を８７質量％、導電補助材としてアセチレンブラックを５質量％、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン８質量％を混合したものに、Ｎ－メチルピロリドンを加えてさらに混合して正極スラリーを作製した。それ以外は実施例１と同様に正極、負極を作製しセルを作製した。また、プレゲル溶液は、ＶＣ：０．５質量％、１，３－ＰＳ：１．０質量％とした以外は実施例１と同様にセルを作製し、評価を行った。
【００５８】
（実施例１２）
負極電極密度を１．６５ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１１と同様にセルを作製し、評価を行った。
【００５９】
（実施例１３）
負極電極密度を１．６０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１１と同様にセルを作製し、評価を行った。
【００６０】
（実施例１４）
負極電極密度を１．４０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１１と同様にセルを作製し、評価を行った。
【００６１】
（実施例１５）
負極電極密度を１．３５ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１１と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００６２】
（比較例５）
負極電極密度を１．７０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１１と同様にセルを作製し、評価を行った。
【００６３】
（比較例６）
負極電極密度を１．３０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１１と同様にセルを作製し、評価を行った。
【００６４】
実施例１１～実施例１５および比較例３についてのレート特性、容量維持率、セル体積変化率について表３に示した。
【００６５】
【表３】

	負極電極密度 (g/cm^3)	レート特性（%） 1.0C/0.2C	容量維持率（%） (100サイクル/1サイクル)	セル体積変化率(%)
実施例１１	1.50	97	95	2.0
実施例１２	1.65	92	84	6.6
実施例１３	1.60	94	92	4.2
実施例１４	1.40	95	93	2.5
実施例１５	1.35	88	85	2.4
比較例５	1.70	79	55	20.4
比較例６	1.30	82	80	2.5

【００６６】
本発明のリチウムポリマー電池において、表３の実施例１１～実施例１５に示すように、負極活物質が黒鉛の場合、負極電極密度が１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．６５ｇ／ｃｍ^{3}以下の場合、レート特性等においてそれ以上の電極密度とした比較例５よりも明らかに特性が良好であることがわかった。
【００６７】
（実施例１６）
負極活物質に非晶質炭素を用いた本実施例における負極は次のように作製した。非晶質炭素を８５質量％、導電補助材としてアセチレンブラックを５質量％、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン１０質量％を混合したものに、Ｎ－メチルピロリドンを加えてさらに混合して負極スラリーを作製した。また、負極電極密度を１．００ｇ／ｃｍ^{3}とし、それ以外は実施例１と同様に正極、負極を作製してリチウムポリマー電池を得た。
【００６８】
得られたリチウムポリマー電池を、電池電圧４．３Ｖまで充電し（充電条件：電流０．２Ｃ、時間６．５時間、温度２０℃）、０．２Ｃで電池電圧２．５Ｖまで放電し、そのときの放電容量を初期容量とした。
【００６９】
得られたリチウムポリマー電池のサイクル後のセル体積変化率は、初期充電後のセル体積を１．０とし、５００サイクル後のセル体積との比で表４に表した。なお、サイクルの条件は、充電：上限電圧４．３Ｖ、電流１．０Ｃ、時間２．５時間、放電：下限電圧２．５Ｖ、電流１．０Ｃとし、いずれも２０℃で実施した。容量維持率は、１サイクル目の放

電容量（１．０Ｃ）に対する５００サイクル目の放電容量（１．０Ｃ）の割合で表４に示した。

【００７０】

（実施例１７）

負極電極密度を１．３５ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１６と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００７１】

（実施例１８）

負極電極密度を１．３０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１６と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００７２】

（実施例１９）

負極電極密度を０．９０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１６と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００７３】

（実施例２０）

負極電極密度を０．８０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１６と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００７４】

（比較例７）

負極電極密度を１．４０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１６と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００７５】

（比較例８）

負極電極密度を０．７０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例１６と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００７６】

実施例１６～実施例２０および比較例７、８についての容量維持率、セル体積変化率について表４に示した。

【００７７】

【表４】

	負極電極密度 (g/cm^3)	容量維持率（%）（５００サイクル/１サイクル）	セル体積変化率 (%)
実施例１６	1.00	90	0.9
実施例１７	1.35	82	4.5
実施例１８	1.30	86	2.9
実施例１９	0.90	87	1.1
実施例２０	0.80	83	1.1
比較例７	1.40	72	10.1
比較例８	0.70	78	1.2

【００７８】

本発明のリチウムポリマー電池において、表４の実施例１６～実施例２０に示すように

、負極活物質が非晶質炭素の場合、負極電極密度が０．８０ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．３５ｇ／ｃｍ^{3}以下の場合、容量維持率等においてそれ以上の電極密度とした比較例７よりも明らかに特性が良好であることがわかった。

【００７９】

（実施例２１）

負極活物質に非晶質Ｓｉを用いた本実施例における負極は次のように作製した。非晶質Ｓｉを８５質量％、導電補助材としてアセチレンブラックを５質量％、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン１０質量％を混合したものに、Ｎ－メチルピロリドンを加えてさらに混合して負極スラリーを作製した。また、負極電極密度を１．００ｇ／ｃｍ^{3}とし、それ以外は実施例１と同様に正極、負極を作製してリチウムポリマー電池を得た。

【００８０】

得られたリチウムポリマー電池を、電池電圧４．２Ｖまで充電し（充電条件：電流０．２Ｃ、時間６．５時間、温度２０℃）、０．２Ｃで電池電圧２．５Ｖまで放電し、そのときの放電容量を初期容量とした。

【００８１】

得られたリチウムポリマー電池のサイクル後のセル体積変化率は、初期充電後のセル体積を１．０とし、１００サイクル後のセル体積との比で表５に表した。なお、サイクルの条件は、充電：上限電圧４．２Ｖ、電流１．０Ｃ、時間２．５時間、放電：下限電圧２．５Ｖ、電流１．０Ｃとし、いずれも２０℃で実施した。容量維持率は、１サイクル目の放電容量（１．０Ｃ）に対する１００サイクル目の放電容量（１．０Ｃ）の割合で表５に示した。

【００８２】

（実施例２２）

負極電極密度を１．３０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例２１と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００８３】

（実施例２３）

負極電極密度を１．２０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例２１と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００８４】

（実施例２４）

負極電極密度を０．８０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例２１と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００８５】

（実施例２５）

負極電極密度を０．７０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例２１と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００８６】

（比較例９）

負極電極密度を１．４０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例２１と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００８７】

（比較例１０）

負極電極密度を０．６０ｇ／ｃｍ^{3}にする以外は実施例２１と同様にセルを作製し、評価を行った。

【００８８】

実施例２１～実施例２５および比較例９、１０についての容量維持率、セル体積変化率について表５に示した。

【００８９】

【表５】

	負極電極密度 (g/ｃｍ^3)	レート特性（%） (1C/0.2C)	容量維持率（%） (100サイクル/ 1サイクル)	セル体積変化率 (%)
実施例２１	1.00	97	90	9.5
実施例２２	1.30	94	81	13.2
実施例２３	1.20	95	85	11.6
実施例２４	0.80	95	87	10.5
実施例２５	0.70	93	82	10.0
比較例　９	1.40	88	70	21.3
比較例１０	0.60	89	77	10.7

【００９０】

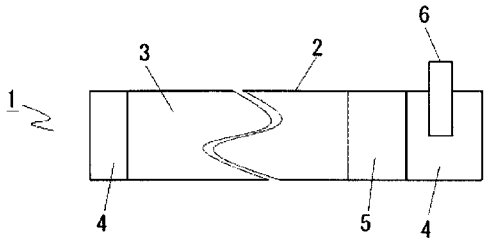
本発明のリチウムポリマー電池において、表５の実施例２１～実施例２５に示すように、負極活物質が非晶質Ｓｉの場合、負極電極密度が０．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上、１．３０ｇ／ｃｍ^{3}以下の場合、容量維持率等においてそれ以上の電極密度とした比較例９よりも明らかに特性が良好であることがわかった。

【符号の説明】

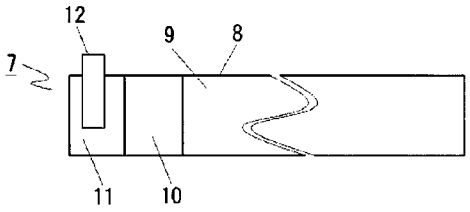
【００９１】

１　正極
２　Ａｌ箔
３　正極活物質塗布部
４　正極活物質非塗布部
５　正極活物質片面塗布部
６　正極導電タブ
７　負極
８　Ｃｕ箔
９　負極活物質塗布部
１０　負極活物質片面塗布部
１１　負極活物質非塗布部
１２　負極導電タブ
１３　セパレータ

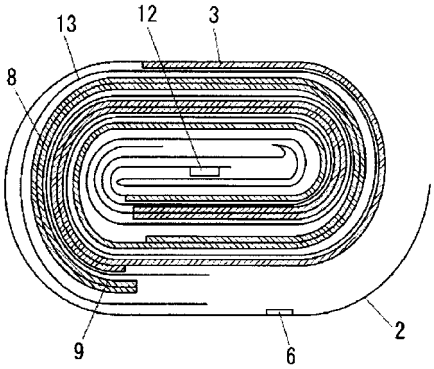
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			FI			テーマコード（参考）
H01M	***4/525***	***(2010.01)***	Ｈ０１Ｍ	4/52	１０２	
H01M	***4/38***	***(2006.01)***	Ｈ０１Ｍ	4/38	Ｚ	
H01M	***4/134***	***(2010.01)***	Ｈ０１Ｍ	4/02	１０５	

(72)発明者　金子　志奈子
宮城県仙台市太白区郡山六丁目７番１号　ＮＥＣトーキン株式会社内
(72)発明者　石田　純一
宮城県仙台市太白区郡山六丁目７番１号　ＮＥＣトーキン株式会社内
(72)発明者　宇津木　功二
宮城県仙台市太白区郡山六丁目７番１号　ＮＥＣトーキン株式会社内
(72)発明者　河野　安孝
宮城県仙台市太白区郡山六丁目７番１号　ＮＥＣトーキン株式会社内

Ｆターム(参考) 5H029 AJ02 AJ05 AJ12 AK03 AL11 AM16 BJ14 DJ09 EJ12 HJ08
5H050 AA02 AA07 AA15 BA16 CA08 CA09 CB11 DA13 FA05 HA08