

發明專利說明書

561641

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91121330 ※IPC分類：H01M1/00

※申請日期：91.9.18

壹、發明名稱

(中文) 鋰聚合物二次電池及其製造方法

(日文) リチウムポリマー二次電池およびその製造方法

貳、發明人(共3人)

發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)

姓名：(中文) 虎太 直人

(英文) NAOTO TORATA

住居所地址：(中文) 日本國奈良縣橿原市西池尻町90-1-203

(英文) 90-1-203, NISHIIKEJIRI-CHO, KASHIHARA-SHI, NARA

634-0821, JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

參、申請人(共1人)

申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)

姓名或名稱：(中文) 日商夏普股份有限公司

(英文) SHARP KABUSHIKI KAISHA

住居所或營業所地址：(中文) 日本國大阪府大阪市阿倍野區長池町22番22號

(英文) 22-22 NAGAIKE-CHO ABENO-KU, OSAKA-SHI,

OSAKA 545-8522, JAPAN

國籍：(中文) 日本

(英文) JAPAN

代表人：(中文) 町田 勝彦

(英文) KATSUHIKO MACHIDA

發明人 2姓名：(中文) 西島 主明(英文) MOTOAKI NISHIJIMA住居所地址：(中文) 日本國奈良縣上葛城郡上牧町葛城台 2-2-5(英文) 2-2-5, KATSURAGIDAI, KANMAKI-CHO,KITAKATSURAGI-GUN, NARA 639-0215, JAPAN國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN發明人 3姓名：(中文) 西村 直人(英文) NAOTO NISHIMURA住居所地址：(中文) 日本國奈良縣橿原市大久保町 343-3(英文) 343-3, OKUBO-CHO, KASHIHARA-SHI, NARA634-0061, JAPAN國籍：(中文) 日本 (英文) JAPAN

捌、聲明事項

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為：_____

☒ 本案已向下列國家(地區)申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家(地區)；申請日期；申請案號 順序註記】

1. 日本；2001年09月18日；特願2001-282603

☒ 主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；日期；案號 順序註記】

1. 日本；2001年09月18日；特願2001-282603

☐ 主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____

2. _____

3. _____

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

(1)

玖、發明說明

(發明說明應敘明：發明所屬之技術領域、先前技術、內容、實施方式及圖式簡單說明)

發明之技術領域

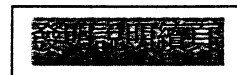
本發明係有關鋰聚合物二次電池及其製造方法。更詳細地說，本發明係有關包含照射紫外線以形成鋰離子傳導性聚合凝膠步驟之製造鋰聚合物二次電池的方法，及藉由此方法所得到之鋰聚合物二次電池。

先前技術

鋰二次電池因理論能源密度比其他電池更高、可以小型輕質化之故，目前已熱烈研究開發可做為攜帶式電子機器等之電源能，然而，隨著攜帶式電子機器之高性能化而要求能更輕質化、薄型化。又，在行動電話等機器中，在大量多次之重覆充電、放電循環中需要有高度可信賴性及安全性。

到目前為止之鋰二次電池，係使用有機溶劑中溶解鋰鹽之電解液做為正極與負極間的電解質。因此，為了維持對液漏等之可信賴性，一般係使用鐵或鋁罐做為外裝材料，是以，目前鋰二次電池之重量或厚度，由於有此外裝材料之金屬罐重量及厚度而受到限制。

目前，不使用液體電解質之鋰二次電池正方興未艾地開發中，鋰聚合物二次電池，係使用由鋰離子傳導性聚合物或鋰離子傳導性凝膠做成高分子固體電解質之電池，由於電解質是固體之故，電池之封裝就變得很容易，外裝材可以使用如鋁積層薄膜等非常輕質而薄的素材，因此，可能做出更輕質化、薄型化之電池。



得到上述高分子固體電解質之方法，可列舉如在聚合性單體中含有鋰鹽與任意有機溶劑，使交聯聚合而得之方法，交聯聚合之方法有：

(1)使用電子線等之電離性放射線交聯聚合之方法(特開平5-290885號公報)、

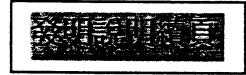
(2)組合容易引起熱聚合反應之熱聚合起始劑及聚合性化合物，之熱聚合方法(特開平11-147989號公報)、

(3)使用含有X-CO-Y(其中X表示也可有取代基之芳香基，Y係有取代基之磷基)所示構造之活性光聚合起始劑之活性光聚合性組合物來交聯聚合之方法(在此方法中，聚合性良好，在少量起始劑中也可以聚合完成)(特開平10-204109號公報)等。

使用(1)之方法的情形，因電子線透過性佳之故，在電極內部也可以形成高分子固體電解質，但，使用電子線之情形，有必要在惰性氣體包圍下進行聚合。在空氣中聚合之情形，因電子線會分解空氣中之氧氣，此等在聚合反應中具有聚合禁止劑作用。又，電子線對人體健康之影響很大，產生電子線裝置之周圍有必要遮蔽設備，是以，很難可以用簡便之製造裝置，安全地製造出電池。

使用(2)之方法的情形，因熱聚合需要較長之反應時間，所以很難縮短製造時間。又，由熱聚合所得到之凝膠狀高分子固體電解質，在組合電池之際，電池內部有可能發生短路，但與紫外線照射相比，則存有聚合比較高之問題點。

使用(3)之方法的情形，因可以利用紫外線等活性光形成



電解質，紫外線照射之時間必需有數分鐘，為此在照射中形成電解質用之預備溶液溫度會上昇，結果，可能發生預備溶液中之鋰鹽分解或低沸點溶劑之揮發，此分解及揮發對電池特性會有影響，同時，也沒有考慮到紫外線照度與電池特性間之關係。

以下所示，在含有一般式(1)所示之聚合性單體凝膠之預備溶液中，照射紫外線，使聚合性單體聚合來形成鋰離子傳導性凝膠步驟之鋰聚合物二次電池之製造方法，在特開2001-210380號公報中有揭示，然而在此方法中，紫外線照射需要以分鐘單位之長時間，有生產性之問題，又，紫外線照度、聚合起始劑之量、與電池特性間之關係，尚未考慮在內。

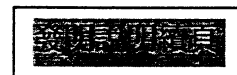
課題之解決手段

本發明係有鑑於上述問題點者，其目的是提供聚合時間縮短、電池特性提高及安定的、尤其高負荷特性、循環特性優之鋰聚合物二次電池。

並且依本發明的話，可以提供鋰聚合物二次電池製造方法，其係在正極與負極間具備有由鋰離子傳導性聚合凝膠做成之聚合物電解質層之鋰聚合物二次電池製造方法中，為了形成鋰離子傳導性聚合凝膠，包含有下述步驟：

形成預備溶液步驟，其係含有至少一種之聚合性單體、鋰鹽、非水有機溶劑、及藉由紫外線照射開始聚合反應之500～10,000 ppm光聚合起始劑；及

形成聚合物電解質層步驟，其係在聚合物電解質形成用



基體中浸漬預備溶液，藉由比 30 mW/cm^2 更強照度之紫外線照射 $0.1 \sim 20$ 秒鐘，聚合成鋰離子傳導性聚合凝膠，以其形成聚合物電解質層。

依本發明的話，可以得到具有製造步驟上必要之形狀安定性聚合物電解質。本發明因預備溶液可以在短時間內聚合，所以生產性提高，又，因紫外線照射時間短，可以抑制預備溶液之溫度上昇，降低溶劑之揮發。

圖式說明

圖 1 係本發明之電池基本構造圖。

圖 2 係實施例 1 與比較例 1 之光聚合起始劑濃度與負荷特性的關係圖。

圖 3 係實施例 1 與 2 之紫外線照度與負荷特性的關係圖。

圖 4 係實施例 3 與比較例 5、6 之聚合方法與負荷特性關係圖。

圖 5 係實施例 4～8 之光聚合起始劑種類與負荷特性關係圖。

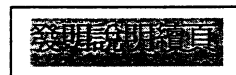
圖 6 係實施例 2、9 之電解質組合與循環特性關係圖。

圖 7 係實施例 9、10 之負極活物質之種類與循環特性關係圖。

圖 8 係實施例 10、11 之加熱處理之有無與循環特性關係圖。

發明之實施形態

首先，在圖 1 中表示以本發明方法製作的正極與負極間使用鋰離子傳導性聚合凝膠之鋰聚合物二次電池的基本構

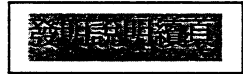


造。1係電極端子，2係浸漬基體之含有至少一種聚合性單體、鋰鹽、非水有機溶劑、藉由紫外線照射開始聚合反應之光聚合起始劑的預備溶液、3係藉由比 30 mW/cm^2 更強照度之紫外線照射 $0.1 \sim 20$ 秒鐘，聚合所得之聚合物電解質層。3為正極，4為正極集電體，5為負極集電體，6為負極，7係電池為了遮斷外氣之由鋁積層樹脂薄膜製得之外裝材。

(預備溶液係以使用比 30 mW/cm^2 更強照度之紫外線在 $0.1 \sim 20$ 秒鐘之紫外線照射可以交聯者為佳，再者在生产性方面以在10秒以內可交聯者為特別佳，紫外線強度是以在 $30 \sim 1000 \text{ mW/cm}^2$ 之範圍較佳。

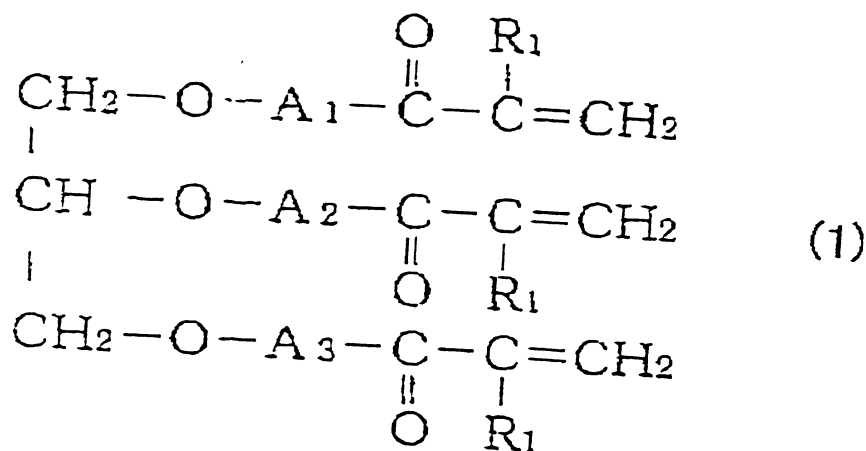
光聚合起始劑之添加量，因會抑制充放電時起始劑分解等之反應，所以可以的話以限在少量為佳，但過少時聚合反應就不完全，可能殘存未反應之單體。由以上之事實，光聚合起始劑之添加量，是以相當於聚合性單體、鋰鹽、非水有機溶劑總量之 $500 \sim 10,000 \text{ ppm}$ 範圍為宜，比 500 ppm 少時，因很難在20秒之內起硬化反應，所以並不佳，又超過 $10,000 \text{ ppm}$ 時，有可能變成固體，生成之聚合物分子量會下降，很難保持住非水有機溶劑，結果對電池特性會產生不良影響，又，在起始劑濃度高時，液之保持能力也可能會下降。

在上述預備溶液中所含有之聚合性單體，有聚醚段時，聚合體以形成如三次元交聯構造般有多功能聚合部位者為宜，此典型之聚合物係將聚醚聚醇之末端羥基以丙烯酸或甲基丙烯酸(共同以「(甲基)丙烯酸」稱之)來酯化。如眾



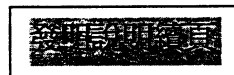
所周知的，聚醚聚醇是以乙二醇、甘油、三甲醇丙烷等多價醇做為出發物質，在此可得環氧乙烷及/或環氧丙烷之附加聚合。尤其離子傳導性聚合凝膠為含有有機電解液時，三功能聚醚聚醇聚(甲基)丙烯酸酯之聚合物，因容易取得三次元交聯構造，電解液之保液性優，所以較佳。再者，單獨聚合多功能聚醚聚醇聚(甲基)丙烯酸酯，或共聚合組合單功能聚醚聚醇聚(甲基)丙烯酸酯所得之聚合物，除了可以減少未反應之功能基之外，因可得到在離子傳導性聚合物凝膠中，能提高與電極之界面密著性，賦與有硬度等效果所以較佳。

具體之聚合性單體有下述一般式(1)所示之單體。



(R^1 為氫原子或甲基， A_1 、 A_2 及 A_3 為相同或不同者，3個以上之環氧乙烷單位(EO)，或是在上述環氧乙烷單位與環氧丙烷單位(PO)中之2價基者，PO與EO數在 $\text{PO}/\text{EO} = 0 \sim 5$ 範圍，平均分子量在6,000~10,000之範圍)。

A_1 、 A_2 及 A_3 在聚合性單體之製造上通常是相同者，又，上述一般式(1)聚合性單體之平均分子量以在7,500~9,000

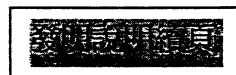


為佳。

在上述預備溶液中所含之鋰鹽，可以使用過鹽酸鋰、硼氟化鋰、六氟磷酸鋰、六氟化砷鋰、氯化鋁酸鋰等無機鹽、三氟甲烷磺酸鋰、鹵化鋰、鋰雙氟甲烷磺化亞胺等有機鹽，其中至少可以使用1種以上者。

做為在上述預備溶液中所含之非水有機溶劑者，可列舉如：

- 碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸丁烯酯等環狀碳酸酯類；
- 碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲基乙酯等鏈狀碳酸酯類；
- γ -丁內酯、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯等之內酯類；
- 四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃等之環狀醚類；
- 二氧環戊烷、二乙醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、甲氧基乙氧基乙烷等醚類；
- 二甲基亞砜、環丁砜、甲基環丁砜、乙腈、蟻酸甲酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯等之酯類；
- 甲基二格來姆、乙基二格來姆等格來姆類；
- 乙二醇、甲基溶纖維、甘油等醇類；
- 乙腈、丙腈、甲氧基乙腈、3-甲基丙基腈等腈類；
- N-甲基甲醯胺、N-乙基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二乙基甲醯胺、N-甲基乙醯胺、N-乙基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯酮等醯胺類；
- 環丁砜、3-甲基環丁砜等之環丁砜類；
- 膦酸三甲酯、膦酸三乙酯等膦酸酯類。此等溶劑可為1種或也可以組合2種以上者。

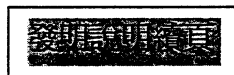


聚合性單體與、鋰鹽及非水有機溶劑之混合量重量比是以 30 : 70 ~ 2 : 98 之範圍為宜，尤其以 7 : 93 ~ 2 : 98 之範圍為佳，由此範圍之預備溶液所得之鋰離子傳導性聚合凝膠有充分之機械強度，電池特性也優所以為適當者，聚合性單體比 30 wt% 多之情形，可以得到有充分之機械強度之硬度鋰離子傳導性聚合凝膠，電池特性顯著變得非常差，又聚合性單體比 2 wt% 少之情形，也有可能為固體化之情形，機械強度不充分、電池特性、尤其循環特性變差。

又，含有非水有機溶劑之預備溶液中聚合性單體之量，因太少時很難固化，過多時會阻礙鋰離子傳導性，因此體積比率以 1 ~ 50 為宜。

在非水有機溶劑中含有水分時，電池在充放電時，水分與溶劑會產生副反應，電池本身之效率下降或循環壽命降低，會有發生氣體等之問題。為此，非水有機溶劑中之水分以極少者為佳，對應必要，也可以使用分子篩、鹼金屬、鹼土類金屬、或活性鋁等來脫水。在非水有機溶劑中含有之水分量，以在 1,000 ppm 以下為宜，更好是在 100 ppm 以下。

在上述預備溶液中做為所含之光聚合起始劑者，可列舉如磷氧化物系、乙醯苯系、苯醯苯系、 α -羥基酮系、米希勒酮系、苄基系、二苯乙醇酮系、二苯乙醇酮醚系、苄基二甲基酮縮醇系等。上述中，可以為 1 種也可為組合 2 種以上者，其中尤以磷氧化物系起始劑之反應性高，因與聚合性單體或非水有機溶劑之相溶性優所以較佳。做為磷氧化物系起始劑者尤其是以 (1) 2,4,6-三甲基苯醯基二苯基磷氧



化物、(2)雙(2,6-雙甲氧基苯醌基)-2,4,4-三甲基-戊基磷氧化物、或(3)雙(2,4,6-三甲基苯醌基)-苯基磷氧化物為佳。

又，預備溶液以再含有熱聚合起始劑，於紫外線照射後起加熱處理預備溶液者為宜。在本發明中，藉由以比 30 mW/cm^2 更強照度之紫外線短時間照射，可得到聚合物電解質，然而，大略上紫外線照射時間充足者，大部分也存在有未反應部分，在此能藉由加入熱聚合起始劑來加熱處理，可以降低內部之未反應聚合性單體、未反應起始劑，而降低對電池特性之影響。其結果可以得到提高電池特性等之效果。

做為熱聚合起始劑者，為了得到10小時之半衰期，分解溫度以在 $40 \sim 80^\circ\text{C}$ 為宜，分解溫度不足 40°C 時，熱聚合起始劑之化合物不安定，超過 80°C 時，在加熱處理中，因電解質或鋰鹽容易起劣化或分解，任一種皆不佳，又，因熱起熱交聯反應之熱聚合起始劑者，可列舉如二醌基過氧化物系、過氧化酯系、過氧化二碳酸鹽系、偶氮化合物系等，其中以(1)三級丁基過氧化新癸酸鹽、(2)間位甲苯醌基苯醌基過氧化物、(3)3,5,5-三甲基己酮基過氧化物、或(4)三級丁基過氧化三甲基乙酸鹽，能減少速率特性降低，循環特性之劣化等所以較佳。

熱聚合起始劑之添加量，可以的話以限定在少量者能抑制充放電時起始劑分解等反應所以較佳，但過少時聚合反應不能完全，有可能殘存未反應之聚合性單體。以上之熱聚合起始劑之添加量是以相當於含聚合性單體、鋰鹽、非



水有機溶劑總量之1~5,000 ppm範圍為宜，其中以50~1,000 ppm較佳，此等熱聚合起始劑為1種也可以組合2種以上者。

又，在正極及/或負極中，以不同組合之預備溶液浸漬，以比30 mW/cm²更強照度之紫外線照射0.1~20秒左右，使分別起聚合反應，可以製得備有組合不同聚合物電解質之正極及/或負極。

做為在正極及/或負極中浸漬之預備溶液各個不同點者，可列舉如聚合性單體之種類、濃度、電解液之組合、添加劑之有無、鋰鹽之種類、濃度等。

例如，分別設定正極邊及負極邊之聚合性單體濃度，藉由在正極邊使用比負極邊聚合性單體濃度低的預備溶液，可以改善負荷特性，又，在正極邊使用含有碳酸丙烯酯之預備溶液，藉由聚合物電解質之氧化可防止劣化、在負極邊使用碳酸乙烯酯之預備溶液，能抑制分解等反應可以高效率地鋰插入脫離。加上，低溫時性能差之碳酸乙烯酯只在負極邊存在，可以防止低溫時電池性能劣化。又，在含有碳酸乙烯酯之負極邊，加入做為低分子量交聯劑之碳酸乙烯酯能容易生成表面皮膜，可以改善循環特性等。再者，在正極邊使用比負極邊鋰鹽濃度高之預備溶液，可以改善負荷特性。

此聚合物電解質層也比在正極邊及負極邊所含之聚合物電解質能降低離子傳導性。藉由此構造，因提高聚合物電解質層之機械強度，聚合物電解質層之處理變得容易，



在電池內可以抑制短路之發生。

在本發明之鋰聚合物二次電池所使用之正極，並無特別之限制，例如做為正極活物質之過渡金屬氧化物或鋰過渡金屬氧化物之粉末，與在此之導電劑、結著劑及任意之固體電解質混合後而形成。做為過渡金屬氧化物者，可列舉如氧化釩 V_2O_5 、氧化鉻 Cr_2O_3 等，做為鋰過渡金屬氧化物之粉末者，可列舉如鋰酸鈷 (Li_xCoO_2 : $0 < x < 2$)、鋰酸鎳 (Li_xNiO_2 : $0 < x < 2$)、鋰酸鎳鈷複合氧化物 ($Li_x(Ni_{1-y}Co_y)O_2$: $0 < x < 2$, $0 < y < 1$)、鋰酸錳 ($Li_xMn_2O_4$: $0 < x < 2$, Li_xMnO_2 : $0 < x < 2$)、鋰酸釩 (LiV_2O_5 , $LiVO_2$)、鋰酸鎢 $LiWO_3$ 、鋰酸鉬 $LiMoO_3$ 等。

導電劑可使用乙炔炭黑、石墨粉末等之炭材料或金屬粉末、導電性陶瓷。結著劑可以使用聚四氟乙烯、聚偏氟化乙烯等之氟系聚合物、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烴系聚合物等。

導電劑與結著劑之混合比係相當於100重量部鋰過渡金屬氧化物，導電劑以1~50重量部，結著劑以1~30重量部為宜。導電劑比1重量部少時電極之抗阻或分極變大，做為電極之容量因變小之故不能構成實用之鋰聚合物二次電池，比50重量部多時，電極內鋰過渡金屬氧化物之量因為減少，所以容量變小，並不佳。結著劑比1重量部少時，失去結著能力不能構成電極，比30重量部多時電極之抗阻或分極變大，並且電極內之鋰金屬氧化物量因減少，容量變小，不能實用，所以並不佳。



含有正極活性物質、導電劑、結著劑及因應必要之固體電解質的混合物(以下稱正極材料)在集電體中壓著，或是，溶解在N-甲基-2-吡咯酮等之溶劑中成泥狀物塗布在集電體後使其乾燥，浸漬在聚合性單體、鋰鹽、光聚合起始劑、非水有機溶劑之混合物中，使聚合可以構成含聚合物電解質之正極。或是，也可以混合正極材料與聚合性單體、鋰鹽、光聚合起始劑、非水有機溶劑，使其聚合來構成正極。在集電體中，可以使用金屬箔、金屬篩、金屬不織布等導電性體。

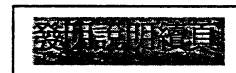
又，使用在本發明之聚合物鋰二次電池中之負極並無特別限定，例如，在負極活物質中混入導電劑、結著劑及固體電解質後可以形成，但是，依負極活物質之種類也可以不使用導電劑、結著劑及固體電解質等，做為負極活物質者，可以使用金屬鋰、鋰鋁等之鋰合金、或可以插入、脫離鋰離子之物質，例如在聚乙炔、聚噻吩、聚對苯基等之導電性高分子，熱分解碳原子、觸媒之存在下，由氣相分解之熱分解碳原子，瀝青、焦炭、焦油等所燒成之碳，纖維素、苯酚樹脂等高分子所燒成之碳，天然石墨、人造石墨、膨脹石墨等之石墨材料，插入、脫離鋁離子反應所得之 WO_2 、 MoO_2 等之物質，單獨的或組合此等之複合體。

其中也以在熱分解碳原子，觸媒存在下，以由氣相分解之熱分解碳原子，瀝青、焦炭、焦油等所燒成之碳原子，瀝青、焦炭、焦油等所燒成之碳，纖維素、苯酚樹脂等高分子所燒成之碳，天然石墨、人造石墨、膨脹石墨等之碳

材料為佳，更佳之碳材料者，可列舉如非晶質碳付著在表面所成之石墨粒子。在石墨粒子表面付著非晶質碳之碳材料，在表面有非晶質碳之物性，能抑制聚合物電解質中有機溶劑之分解所以電池可信賴度變高，藉由此，可提供有優異電池性能之鋰聚合物二次電池。做為付著之方法者，可列舉如將石墨粒子浸漬在焦油、瀝青等之煤系重質油、或是重油等之石油系重質油中並吸引起來，加熱到碳化溫度以上分解重質油，對應需求，粉碎該碳材料之方法。藉由在表面付著非晶質碳，可抑制於充電時在負極引起離子傳導性聚合物或電解液，鋰鹽之分解反應，改善充放電之循環壽命，同時藉由相同分解反應可以抑制氣體之發生。

同時，上述碳材料藉由BET法所測定之比表面積中相關之細孔，因非晶質碳之付著會塞住到某種程度，比表面積以小於 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 者為宜。比表面積大於 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 時，離子傳導性聚合物或與電解液之接觸面積也會變大，因此之分解反應變得很容易產生所以並不佳。

將負極活物質與，對應必要之導電劑、結著劑之混合物（以後稱負極材料）在集電體中壓著，或將溶解到N-甲基-2-吡咯烷酮等溶劑中所生成之泥狀物塗布到集電體上使乾燥後，浸漬在聚合性單體、鋰鹽、光聚合起始劑、非水有機溶劑之混合物中，使聚合可以構成含有聚合物電解質之負極。或是，也可以聚合負極材料、聚合性單體、鋰鹽、光聚合起始劑、與非水有機溶劑之混合物。在集電體中可以使用金屬箔、金屬篩、金屬不織布等之導電性體。



構成聚合物電解質層之基體者，也可以使用聚合物纖維或微多孔膜隔離層。聚合物纖維或微多孔膜隔離層以有透氣度為1~500秒/立方公分之物性者為佳，透氣度低於1時得不到充分之離子傳導度，超過500以上時，機械強度不充足，容易引起電池短路，再者，離子傳導性聚合凝膠與聚合物纖維或微多孔膜隔離層之重量比以在91：9~50：50範圍為適當，離子傳導性聚合凝膠之重量比率比91高時，得不到充足之機械強度，比50低時得不到充分之離子傳導度。做為聚合物纖維者可列舉如不織布。

在正極與負極間配合之聚合物電解質層並不是必須為單一層構造，此聚合物電解質層內也可以擁有多層之構造。又，防止正極與聚合物電解質層或負極與聚合物電解質層間之溶劑擴散，或是為了提高在各聚合物電解質層界面之密著性，也可以在聚合物電解質層表面進行處理。聚合物電解質層與正極、負極之組合是，各個之特性相同者，也可以不同組合。

本發明中鋰聚合物二次電池，係上述正極與集電體，及負極與集電體分別與外部電極接合，然後在此之間介入上述之聚合物電解質層來構成。

正極及/或負極含有聚合物電解質時，可以得到如下之電池。正極及/或負極，或在其間配合之聚合物電解質層是，將預備溶液浸漬在正極及/或負極、做為基體之聚合物纖維或微多孔膜隔離層後，藉由照射放射線、紫外線等之電磁波起聚合反應及任意的加熱處理等之熱聚合反應可以交

聯，電池是重疊正極、基體及負極，其次浸漬在預備溶液後聚合之方法，使正極、基體及負極分別浸漬在預備溶液後聚合，將所得之正極、基體及負極重疊之方法，正極或負極與基體重疊，其次浸漬在預備溶液後聚合，此為分別浸漬預備溶液在負極或正極後聚合，由重疊兩者之方法可以形成。

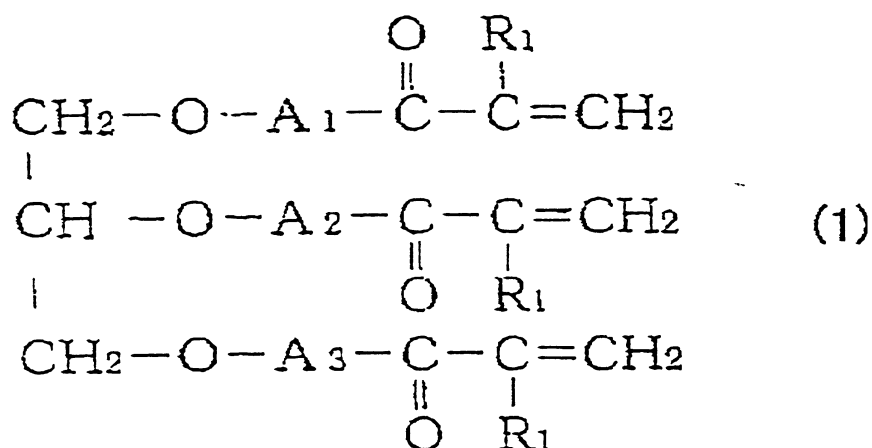
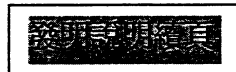
本發明之鋰聚合物二次電池之形狀可列舉如圓筒型、鈕扣型、方形、薄板狀等，並無特別限定。又，做為外裝材者可列舉如金屬、鋁積層樹脂薄膜等。使用鋁積層樹脂薄膜，製作成薄片狀之電池時，藉由熱融著鋁積層樹脂薄膜或熱壓著，可以封裝電池，此等電池之製造步驟係為了防止水分浸入，以在氫氣等惰性氣體包圍氣氛下或乾燥之空氣中進行較佳。

實施例

以下藉由實施例來具體說明本發明，但本發明並不限定只有此實施例而已，同時，以下，在全部之實施例及比較例中，紫外線照射是使用最大輸出波長365 nm之紫外線，又，將含有聚合物電解質層之正極及負極稱為正極層及負極層。

實施例 1

調整 LiBF_4 在碳酸乙烯酯與 γ -丁內酯之混合溶劑(碳酸乙烯酯含有率為35體積%)中成1M之電解液，與以下之一般式(1)



(R^1 為氫原子或甲基， A_1 、 A_2 及 A_3 是相同或不同者，為3個以上之環氧乙烷單位(EO)，或上述環氧乙烷單位與環氧丙烷單位(PO)中之2價基者，PO與EO數在 $\text{PO/EO} = 0 \sim 5$ 範圍。)

所示之含有環氧乙烷與環氧丙烷共聚合體的聚合性單體，平均分子量在7,500~9,000之三丙烯酸酯單體的重量比調整在95:5，再者溶解做為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基甲苯醯二苯基磷氧化物3,000 ppm，可得預備溶液。將厚度25 μm 之不織布(基體)浸漬在預備溶液中，減壓下放置15分鐘，以200 mW/cm^2 照度之紫外線照射10秒鐘，製作聚合物電解質層。

在平均粒徑7 μm 之 LiCoO_2 粉末中，混入做為結著材之聚氟化亞乙烯(PVDF) 7重量%、做為導電材之平均粒徑2 μm 之乙炔碳黑5重量%，加入N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)，混合溶解後，將所得膏狀體在厚度20 μm 之壓延鋁箔集電體上塗布，乾燥及壓延後，得到正極。此電極面積為7.84 cm^2 、厚度為80 μm 。

以X線廣角繞射法($d\ 002$)=0.337 nm、(Lc)=100 nm、(La)



= 100 nm，依 BET 法比表面積為 $10\text{m}^2/\text{g}$ 之人造石墨粉末中，混入做為結著材之聚氟化亞乙烯 (PVDF) 9 重量%，加入 N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 混合溶解後，將所得膏狀體在厚度 $20\text{ }\mu\text{m}$ 壓延鋁箔之集電體上塗布，乾燥及壓延後，得到負極。此電極面積為 9cm^2 、厚度為 $85\text{ }\mu\text{m}$ 。

在減壓下放置 5 分鐘之正極，注入與上述聚合物電解質層製作中使用者相同之預備溶液，放置 15 分鐘後，以 200 mW/cm^2 照度之紫外線照射 10 秒鐘，製作正極層，正極層之厚度有 $80\text{ }\mu\text{m}$ 。負極層也以與正極層相同之方法製作，可得厚度 $85\text{ }\mu\text{m}$ 之負極層。

正極層與聚合物電解質層與負極層貼著著，挾在二張鋁積層樹脂薄膜間，製作成熱融著薄片狀之電池。

比較例 1

除了光聚合起始劑濃度改為 $12,000\text{ ppm}$ 之外，其餘與實施例 1 完全相同之製作方法製作電池。

比較例 2

除了光聚合起始劑濃度改為 400 ppm 之外，其餘以與實施例 1 完全相同條件製作聚合物電解質層，但預備溶液沒有完全固體化，殘留有一部分原來之液狀，不能製作成電池。

比較例 3

除了光聚合起始劑濃度改為 $15,000\text{ ppm}$ 之外，其餘以與實施例 1 完全相同之條件製作聚合物電解質層，預備溶液固化所得之聚合物電解質層，因機械強度並不充足，不能製作成電池。



實施例 1 及比較例 1 之電池以 2.3 mA 定電流充電到電池電壓 4.1V 為止，到達 4.1V 後，定電壓下充電 12 小時，之後以 2.3 mA、5 mA、10 mA、20 mA 之定電流放電到電池電壓變成 2.75 V 為止，在此條件下進行充放電試驗，結果在圖 2 中表示。

由圖 2，相對於實施例 1 之電流值高、放電容量也高，比較例 1 之電流值高、相關之放電容量則降低。由此等可知，光聚合起始劑濃度太高時，對電池之負荷特性有很壞之影響。

實施例 2

預備溶液浸漬前之正極及負極是使用與實施例 1 相同者。

調整 LiPF_6 在碳酸乙烯酯與 γ -丁內酯之混合溶劑(碳酸乙烯酯含有率為 35 體積%)中成 1M 之電解液與，含有環氧乙烷與環氧丙烷共聚合體之聚合性單體，平均分子量為 7,500~9,000 之三丙烯酸酯單體的重量比調整在 95:5，再溶解做為光聚合起始劑之 2,4,6-三甲基甲苯醯二苯基磷氧化物 3,000 ppm，可得預備溶液。在厚度 25 μm 之不織布(基體)中浸漬預備溶液，減壓下放置 15 分鐘後，以 30 mW/cm^2 照度之紫外線照射 20 秒鐘，製作聚合物電解質層。

在減壓下放置 5 分鐘之正極，注入與實施例 1 中所使用之相同預備溶液，再放置 15 分鐘後，以 30 mW/cm^2 照度之紫外線照射 10 秒鐘，製作正極層，所得正極層之厚度有 80 μm 。負極層也以與正極層相同方法製作，可得厚度 85 μm 之負極層。

將正極層與聚合物電解質層與負極層貼著，挾在二張鋁積層樹脂薄膜間，製作成熱融著薄片狀之電池。

比較例 4

除了紫外線照度改為 20 mW/cm^2 之外，其餘與實施例 2 完全相同，製作聚合物電解質層，但經紫外線照射後，因預備溶液之固化不完全，所以不能製作電池。

實施例 2 之電池以 2.3 mA 定電流充電到電池電壓 4.1 V 為止，到達 4.1 V 後，定電壓下充電 12 小時，之後以 2.3 mA 、 5 mA 、 10 mA 、 20 mA 之定電流放電到電池電壓變成 2.75 V 為止，在此條件下進行充放電試驗之實施例 2 結果，與相同條件進行充放電試驗之實施例 1 之結果在圖 3 中表示。由此可知，實施例 2 之電池與實施例 1 幾乎顯示出相同之結果，在製作負荷特性優之鋰離子電池中，紫外線之照度只要在 30 mW/cm^2 以上就可以，又，紫外線照度之上限雖是限制藉由 UV 燈之電力，但使用在本發明之場合，只要得到 6000 mW/cm^2 之照度的話就可以。

實施例 3

在預備溶液浸漬前之正極及負極是使用與實施例 1 相同者。

調整 LiBF_4 在碳酸乙烯酯與 γ -丁內酯之混合溶劑(碳酸乙烯酯含有率為 35 體積%)中成 1 M 之電解液與，上述一般式 (1) 所示聚合性單體、平均分子量為 $7,500 \sim 9,000$ 之三丙烯酸酯單體的重量比調整在 93 : 7，再溶解做為光聚合起始劑之 2,4,6-三甲基甲苯醯基二苯基磷氧化物 $3,000 \text{ ppm}$ ，可得預備

溶液。在厚度 $25\text{ }\mu\text{m}$ 之不織布(基體)中浸漬預備溶液，減壓下放置 15 分鐘後，以 20 mW/cm^2 照度之紫外線照射 20 秒鐘，製作聚合物電解質層。

在減壓下放置 5 分鐘之正極，注入上述之預備溶液放置 15 分鐘後，以 200 mW/cm^2 照度之紫外線照射 20 秒鐘，製作正極層，所得正極層之厚度為 $80\text{ }\mu\text{m}$ 。負極層也以與正極層相同方法製作，可得厚度 $85\text{ }\mu\text{m}$ 之負極層。

將正極層與聚合物電解質層與負極層貼著，挾在二張鋁積層樹脂薄膜間，製作成熱融著薄片狀之電池。

比較例 5

在預備溶液浸漬前之正極及負極是使用與實施例 1 相同者。

實施例 2 中使用之電解液與，聚合性單體之上述一般式(1)所示平均分子量為 $7,500\sim 9,000$ 的三丙烯酸酯單體的重量比調整為 93:7，再溶解做為熱聚合起始劑之三級丁基過氧化新癸酸酯 500 ppm，可得預備溶液。在預備溶液中浸漬厚度 $25\text{ }\mu\text{m}$ 之不織布(基體)，減壓下放置 15 分鐘後，在 60°C 中加熱 24 小時，製作聚合物電解質層。

在減壓下放置 5 分鐘之正極，注入上述之預備溶液放置 15 分鐘後，在 60°C 中加熱 24 小時，製作正極層，所得正極層之厚度有 $80\text{ }\mu\text{m}$ 。負極層也以與正極層相同方法製作，可得厚度 $85\text{ }\mu\text{m}$ 之負極層。

將正極層與聚合物電解質層與負極層貼著，挾在二張鋁積層樹脂薄膜間，製作成熱融著薄片狀之電池。

比較例 6

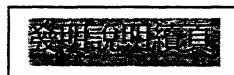
在預備溶液浸漬前之正極及負極是使用與實施例 1 相同者。

將與比較例 5 中使用之相同預備溶液，在面積 12.25 cm^2 之玻璃基板上鑄模，做成厚度為 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 之空間，在其上面放置玻璃基板並加以固定，之後在惰性氣體包圍氣氛中，照射加速電壓 250 kV 、 8 Mrad 之電子線製作出聚合物電解質層，所得聚合物電解質層之厚度為 $50 \text{ }\mu\text{m}$ 。

在減壓下放置 5 分鐘之正極，注入在比較例 5 中所調製之預備溶液，放置 15 分鐘後，在惰性氣體包圍氣氛中，照射加速電壓 250 kV 、 8 Mrad 之電子線，製作正極層，所得正極層之厚度有 $80 \text{ }\mu\text{m}$ 。負極層也以與正極層相同方法製作，可得厚度為 $85 \text{ }\mu\text{m}$ 之負極層。

將正極層與聚合物電解質層與負極層挾在二張鋁積層樹脂薄膜之間，熱融著後，以 60°C 加熱處理 24 小時製作成薄片狀之電池。

實施例 3、比較例 5、6 之電池以 2.3 mA 定電流充電到電池電壓 4.1 V 為止，到達 4.1 V 後，定電壓下充電 12 小時。之後以 2.3 mA 、 5 mA 、 10 mA 、 20 mA 之定電流放電到電池電壓變成 2.75 V 為止，在此條件下進行充放電試驗，結果在圖 4 中表示。在試驗中，首先，比較例 5 之電池，50 個中有 2 個短路。實施例 3 及比較例 6 之電池完全無短路，由此可知，只使用熱聚合起始劑之加熱處理使固化之情形，機械強度低容易引起短路，又，在圖 4 所示充放電試驗結果，相對於



實施例3之電池，電流值高放電容量顯示也高而言，比較例5、6之電流值高、放電容量則顯著下降。由此可知，本發明之製造方法，與藉由熱或電子線之聚合相比較，可知負荷特性方面優異。

實施例4

在預備溶液浸漬前之正極及負極是使用與實施例1相同者。

調整 LiBF_4 在碳酸乙烯酯與 γ -丁內酯之混合溶劑(碳酸乙烯酯含有率為35體積%)中成1.75M之電解液與上述一般式(1)所示聚合性單體平均分子量為7,500~9,000之三丙烯酸酯單體，重量比調整為95:5，再溶解做為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基甲苯醯基二苯基磷氧化物3,000 ppm，可得預備溶液。在預備溶液中浸漬厚度25 μm 之不織布(基體)，減壓下放置15分鐘後，以20 mW/cm^2 照度之紫外線照射20秒鐘，製作聚合物電解質層。

在減壓下放置5分鐘之正極，注入上述之預備溶液放置15分鐘後，以200 mW/cm^2 照度之紫外線照射20秒鐘，製作正極層，所得正極層之厚度有80 μm 。負極層也以與正極層相同方法製作，可得厚度85 μm 之負極層。

將正極層與聚合物電解質層與負極層貼著，挾在二張鋁積層樹脂薄膜間，製作成熱融著薄片狀之電池。

實施例5~8

在實施例中，除了使用雙(2,4,6-三甲基甲苯醯基)-苯基磷氧化物做為光聚合起始劑之外，其餘與實施例4相同方法製



作電池；同樣地實施例6中，使用雙(2,6-二甲氧基甲苯醯基)-2,4,4-三甲基-戊基磷氧化物做為光聚合起始劑製作電池。

在實施例7中，除了使用1-羥基-環己基-苯基酮做為光聚合起始劑之外，其餘以與實施例4相同之方法製作電池；同樣地實施例8是使用2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮做為光聚合起始劑製作電池。

將實施例4～8之電池以2.3 mA定電流充電到電池電壓4.1V為止，到達4.1V後，定電壓下充電12小時。之後以2.3 mA、5 mA、10 mA、20 mA之定電流放電到電池電壓變成2.75 V為止，在此條件下進行充放電試驗，結果在圖5表示。由圖5可知，實施例4、5、6是低電流值、放電容量高，即使電流值高放電容量幾乎也不下降，由此可知，在製作負荷特性優之電池，只要使用磷氧化物系之起始劑就可以。

實施例9

在預備溶液浸漬前之正極及負極是使用與實施例1相同者。

調製 LiBF_4 在碳酸乙烯酯與 γ -丁內酯之混合溶劑(碳酸乙烯酯含有率為35體積%)中成2 M之電解液與，分子量為7,500～9,000之三功能聚醚聚醇丙烯酸酯聚合性單體之重量比調整為97：3，再溶解做為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基甲苯醯基二苯基磷氧化物3,000 ppm，可得預備溶液。在預備溶液中浸漬厚度25 μm 之不織布(基體)，減壓下放置15分鐘後，以200 mW/cm^2 照度之紫外線照射20秒鐘，製作聚

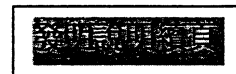


合物電解質層。

在減壓下放置5分鐘之正極，注入上述之預備溶液放置15分鐘後，以 200 mW/cm^2 照度之紫外線照射20秒鐘，製作正極層，所得正極層之厚度有 $80 \text{ }\mu\text{m}$ 。

調製 LiBF_4 在碳酸乙烯酯與 γ -丁內酯之混合溶劑(碳酸乙烯酯含有率為35體積%)中成1 M之電解液，與做為聚合性單體之分子量為7,500~9,000之三功能聚醚聚醇丙烯酸酯及分子量為220~300之單功能聚醚聚醇丙烯酸酯之重量比調整為95:3.5:1.5，再溶解做為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基甲苯醯基二苯基磷氧化物3,000 ppm，與做為低分子量交聯劑之碳酸乙烯酯3重量%，可得預備溶液。在減壓下放置5分鐘之負極，注入上述之預備溶液放置15分鐘後，以 200 mW/cm^2 照度之紫外線照射20秒鐘，製作負極層，所得負極層之厚度有 $85 \text{ }\mu\text{m}$ 。

將正極層與聚合物電解質層與負極層挾在二張鋁積層樹脂薄膜之間，製作成熱融著薄片狀之電池。將實施例9及實施例2之電池以2.3 mA定電流充電到電池電壓4.1V為止，到達4.1V後，定電壓下充電12小時。之後以2.3 mA放電到電池電壓變成2.75 V為止，在此條件下反覆充放電，進行評估循環特性，結果在圖6表示。由圖6可知，實施例2之電池隨循環數增加，放電容量變低，相對於此，實施例9之電池隨循環數增加，放電容量幾乎不降低。如此，以本發明之製造方法分別進行正極層與負極層之聚合



反應，可以製作循環特性優，使用組合之正極層與負極層及聚合物電解質層的鋰聚合物二次電池。

同時，在實施例中具體說明本發明，但本發明範圍並不限定只有此實施例而已，可以使用於各種目的之最適組合。

實施例 10

除了在負極活物質中，使用以X線廣角繞射法($d\ 002$) = 0.336 nm、 $(Lc) = 100\text{ nm}$ 、 $(La) = 97\text{ nm}$ ，依BET法比表面積為 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 、平均粒徑 $10\ \mu\text{m}$ 之表面非晶質石墨之外，其餘與實施例1相同方法製作負極層。

除了上述負極層以外，其餘全部與實施例9使用者相同，同樣之方法製作電池。

所得之電池以2.3 mA定電流充電到電池電壓4.1V為止，到達4.1V後，定電壓下充電12小時。之後，以2.3 mA放電到電池電壓變成2.75 V為止，在此條件下反覆充放電，進行評估循環特性。在圖7中為了與實施例10比較，將實施例9之循環特性結果相併顯示。由圖7可知，與實施例9相比，實施例10之電池在任意之循環數中，放電容量都高。在負極活物質中使用表面非晶質石墨，可以抑制副反應，可以製作循環特性優之電池。

實施例 11

在預備溶液浸漬前之正極及負極是使用與實施例10相同者。

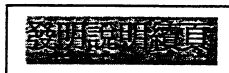
調製 LiBF_4 在碳酸乙烯酯與 γ -丁內酯之混合溶劑(碳酸乙烯酯含有率為35體積%)中成2 M之電解液與，做為聚合性單

體分子量 7,500~9,000 之三功能聚醚聚醇丙烯酸酯的重量比調整為 97:3，再溶解做為光聚合起始劑之 2,4,6-三甲基甲苯醯基二苯基磷氧化物 3,000 ppm 與熱聚合起始劑之三級丁基過氧化新癸酸酯 200 ppm，可得預備溶液。在預備溶液中浸漬厚度 25 μm 之不織布(基體)，減壓下放置 15 分鐘後，以 200 mW/cm^2 照度之紫外線照射 20 秒鐘，製作聚合物電解質層。

在減壓下放置 5 分鐘之正極，注入上述之預備溶液放置 15 分鐘後，以 200 mW/cm^2 照度之紫外線照射 20 秒鐘，製作正極層，所得正極層之厚度有 80 μm 。

調製 LiBF_4 在碳酸乙烯酯與 γ -丁內酯之混合溶劑(碳酸乙烯酯含有率為 35 體積%)中成 1 M 之電解液與做為聚合性單體之分子量為 7,500~9,000 之三功能聚醚聚醇丙烯酸酯及分子量為 220~300 的單功能聚醚聚醇丙烯酸酯之重量比調整為 95:3.5:1.5，再溶解做為光聚合起始劑之 2,4,6-三甲基甲苯醯基二苯基磷氧化物 3,000 ppm、熱聚合起始劑之三級丁基過氧化新癸酸酯 200 ppm、與做為低分子量交聯劑之碳酸乙烯酯 3 重量%，可得預備溶液。在減壓下放置 5 分鐘之負極，注入上述之預備溶液放置 15 分鐘後，以 200 mW/cm^2 照度之紫外線照射 20 秒鐘，製作負極層，所得負極層之厚度有 85 μm 。

將正極層與聚合物電解質層與負極層挾在二張鋁積層樹脂薄膜之間，熱融著後，在 60℃ 中加熱處理 72 小時製作成薄片狀之電池。



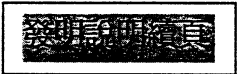
將實施例 11 之電池以 2.3 mA 定電流充電到電池電壓 4.1 V 為止，到達 4.1 V 後，定電壓下充電 12 小時。之後，以 2.3 mA 放電到電池電壓變成 2.75 V 為止。在此條件下反覆充放電，進行評估循環特性。在圖 8 中為了與實施例 11 比較，顯示實施例 10 之循環試驗結果。由圖 8 可知，實施例 11 之電池隨著循環數增加，放電容量變高。藉由此可知，紫外線照射後尚有微量存在之未反應部分，可以藉由加熱處理來降低，可以改善電池性能。

發明之效果

依本發明的話，可以提供在正極與負極之間含有使用由鋰離子傳導性聚合物凝膠所做成之聚合物電解質層的鋰聚合物二次電池中，將含有至少一種之聚合性單體、鋰鹽、非水有機溶劑、與藉由紫外線照射開始聚合反應之 500 ~ 10,000 ppm 光聚合起始劑的預備溶液，浸漬形成聚合物電解質用之基體，以波長 350 ~ 400 nm，比 30 mW/cm² 更強照度之紫外線照射 0.1 ~ 20 秒鐘，使硬化可得聚合物電解質層步驟之鋰聚合物二次電池的製造方法。依此方法的話，可以提高生產性，更可以提供負荷特性、循環特性優之鋰聚合物二次電池。

又，使用磷氧化物系、尤其 2,4,6-三甲基苯醯基二苯基磷氧化物、雙(2,6-二甲氧基苯醯基)-2,4,4-三甲基-戊基磷氧化物、雙(2,4,6-三甲基苯醯基)-苯基磷氧化物做為光聚合起始劑者，可以提供再提高電池特性之鋰聚合物二次電池。

負極活物質有碳材料、藉由在石墨粒子表面付著非晶質



碳者，可以提供可抑制與聚合物電解質之副反應、循環特性優之鋰聚合物二次電池。

圖式代表符號說明

- | | |
|----|------------|
| 1 | 電極端子 |
| 2 | 浸漬 |
| 3 | 聚合物電解質 |
| 4 | 正極集電體 |
| 5 | 負極集電體 |
| 6 | 負極 |
| 7 | 裝材 |
| 橫軸 | 電流值 (mA) |
| 縱軸 | 放電容量 (mAh) |
| 橫軸 | 循環數 |
| 縱軸 | 放電容量 (mAh) |

肆、中文發明摘要

本發明係有關鋰聚合物二次電池之製造方法，其係於正極與負極間具備有由鋰離子傳導性聚合凝膠做成聚合物電解質層，為了形成鋰離子傳導性聚合凝膠，其包括有下述之步驟：

形成前趨物溶液之步驟，其係含有至少一種之聚合性單體、鋰鹽、非水有機溶劑及藉由紫外線照射開始聚合反應之 500～10,000 ppm 光聚合起始劑；及

伍、日文發明摘要

本發明は、正極と負極との間にリチウムイオン伝導性ポリマーゲルからなるポリマー電解質層を備えたリチウムポリマー二次電池の製造方法において、リチウムイオン伝導性ポリマーゲルを形成するために、少なくとも一種の重合性モノマーとリチウム塩、非水有機溶媒、紫外線照射により重合反応が開始する 500～10,000 ppm 光重合開始剤とを含有するプレカーサー溶液を形成する工程と、プレカーサー溶液をポリマー電解質形成用の基体に含浸し、 30 mW/cm^2 より強い照度の紫外線を 0.1～20 秒の範囲内で照射することにより重合させてリチウムイオン伝導性ポリマーゲルからなるポリマー電解質層を形成する工程とを含むリチウムポリマー二次電池の製造方法である。

肆、中文發明摘要

形成聚合物電解質層之步驟，其係在聚合物電解質形成用基體中浸漬預備溶液，藉由比 30mW/cm^2 更強照度之紫外線照射 $0.1\sim 20$ 秒鐘予以聚合，形成包含鋰離子傳導性聚合凝膠之聚合物電解質層。

根據本發明，以最適化光聚合起始劑之濃度、紫外線照度，可以改善鋰聚合物二次電池之電池特性及生產性。

伍、日文發明摘要

本發明によれば、光重合開始剤の濃度、紫外線照度を最適化することで、リチウムポリマー二次電池の電池特性、生産性を改善することができる。

陸、(一)、本案指定代表圖為：第_____圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

柒、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

拾壹、圖式

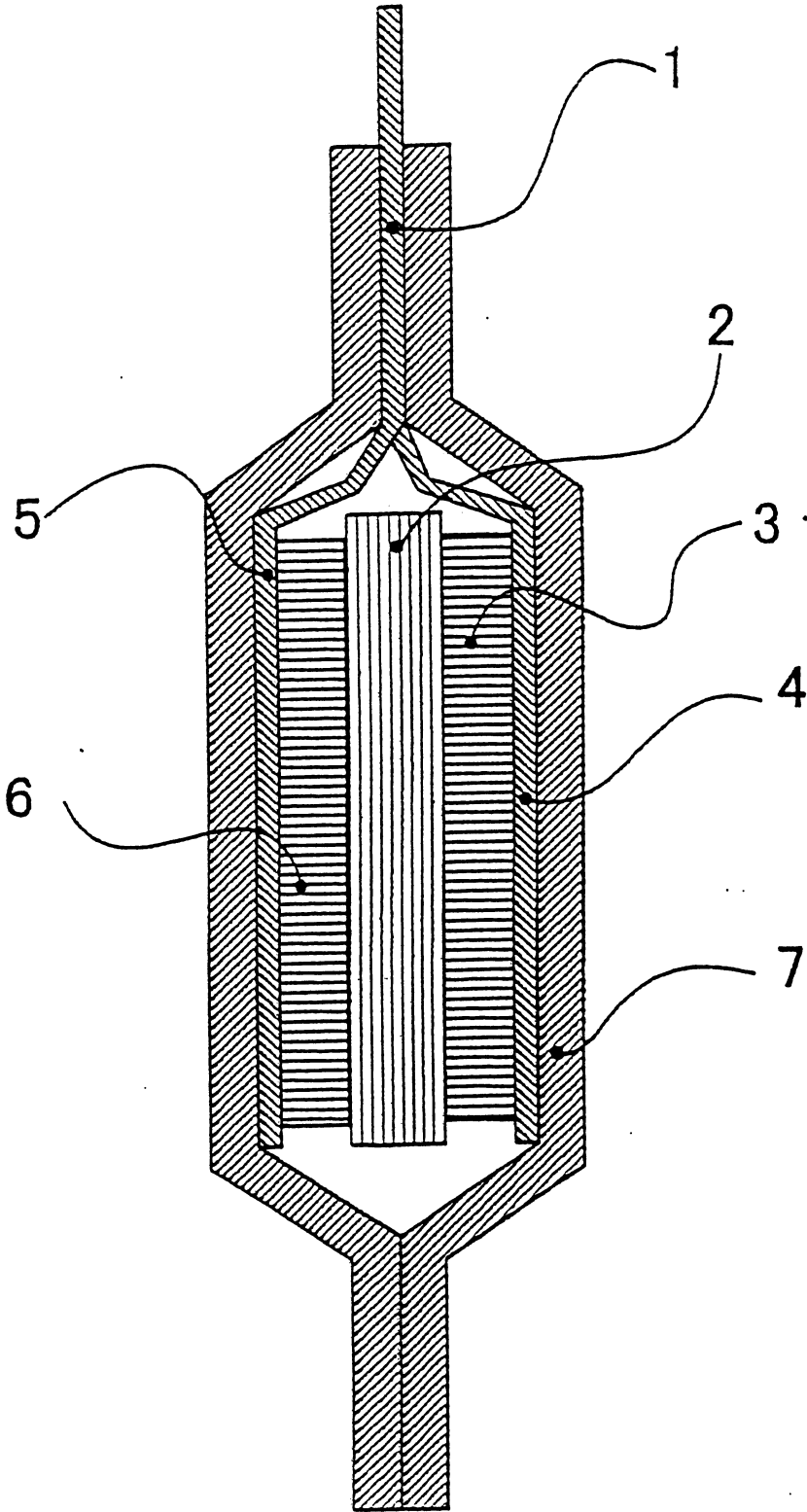


圖 1

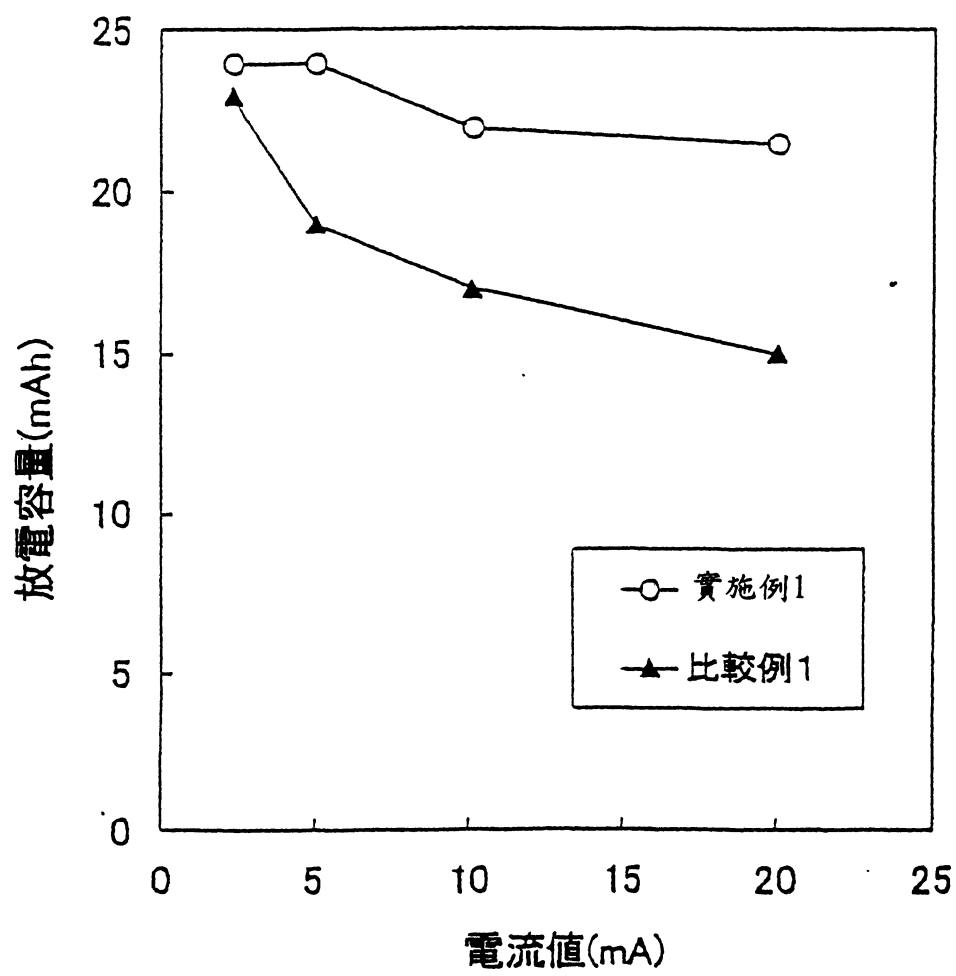


圖 2

圖式說明

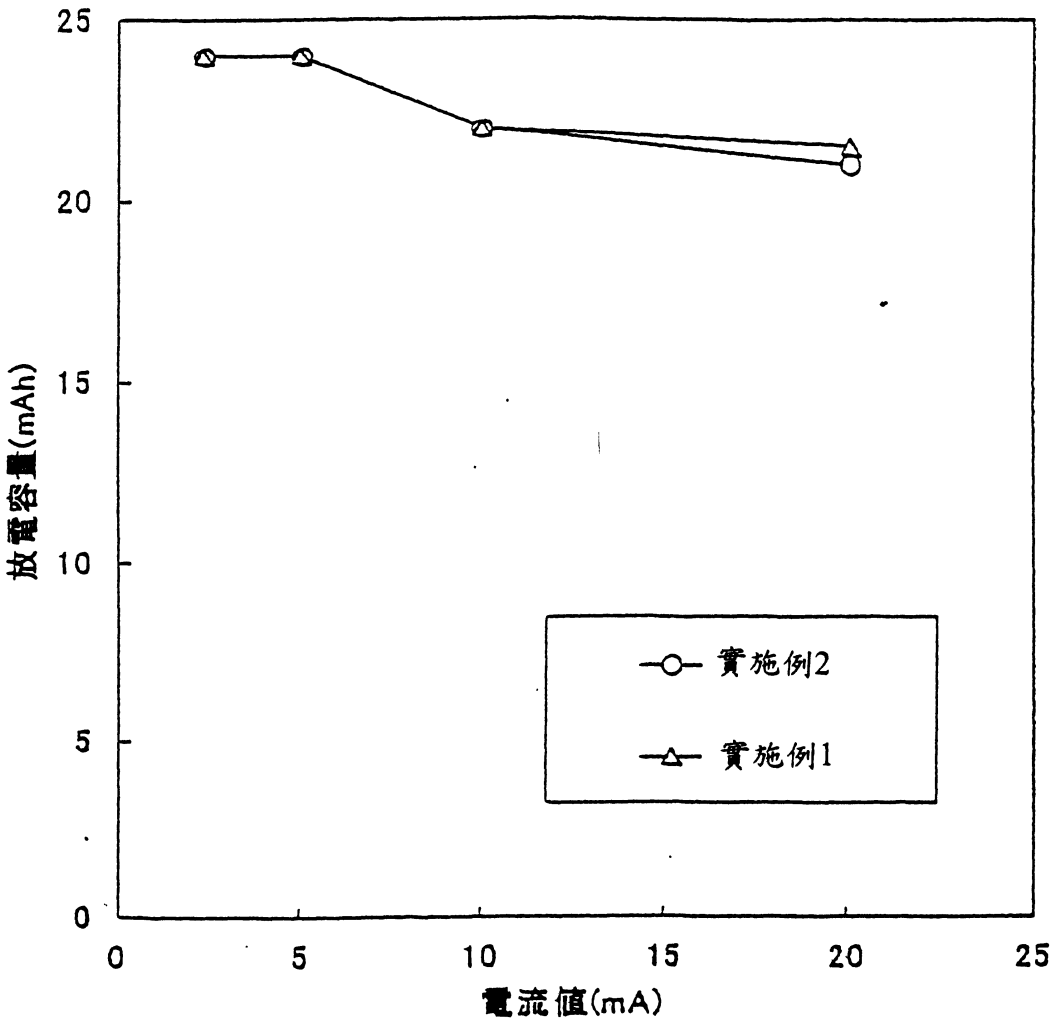


圖 3

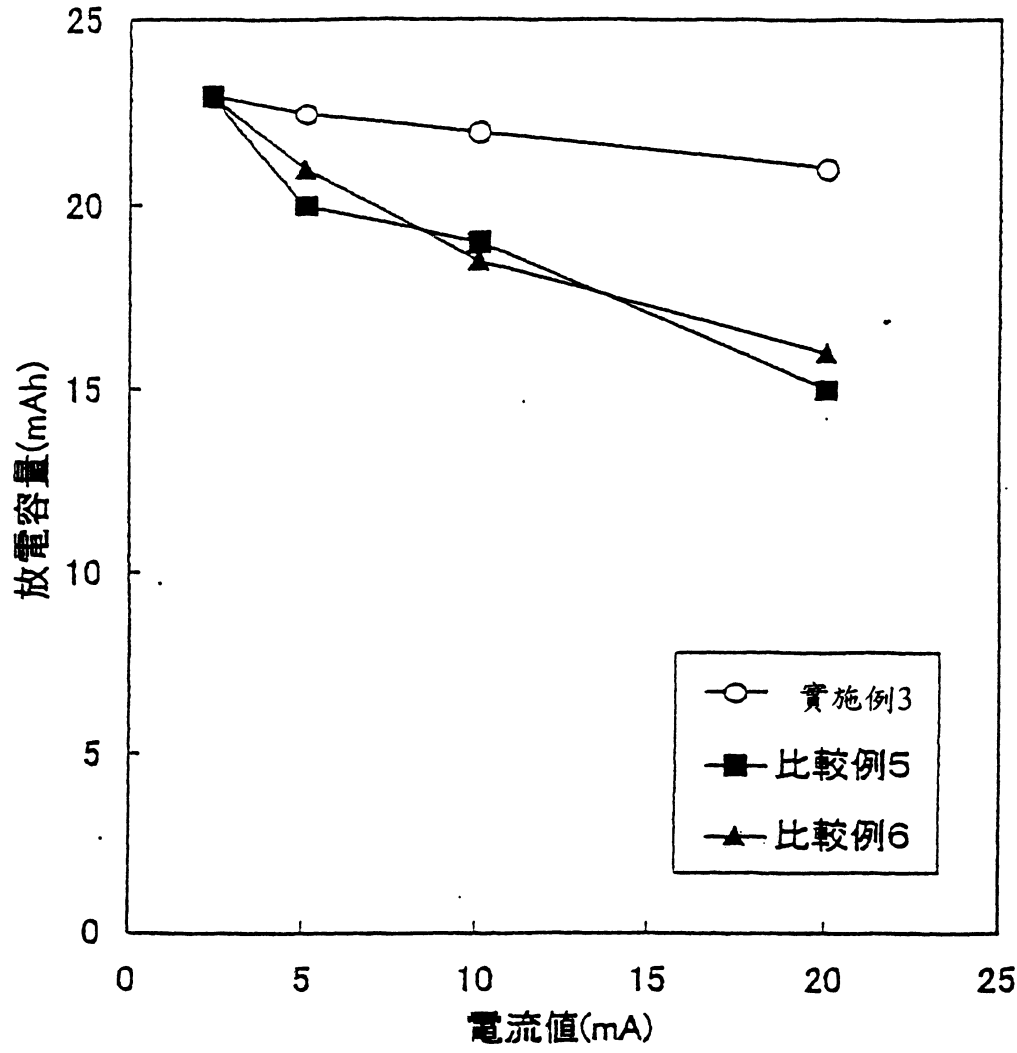


圖 4

圖 5

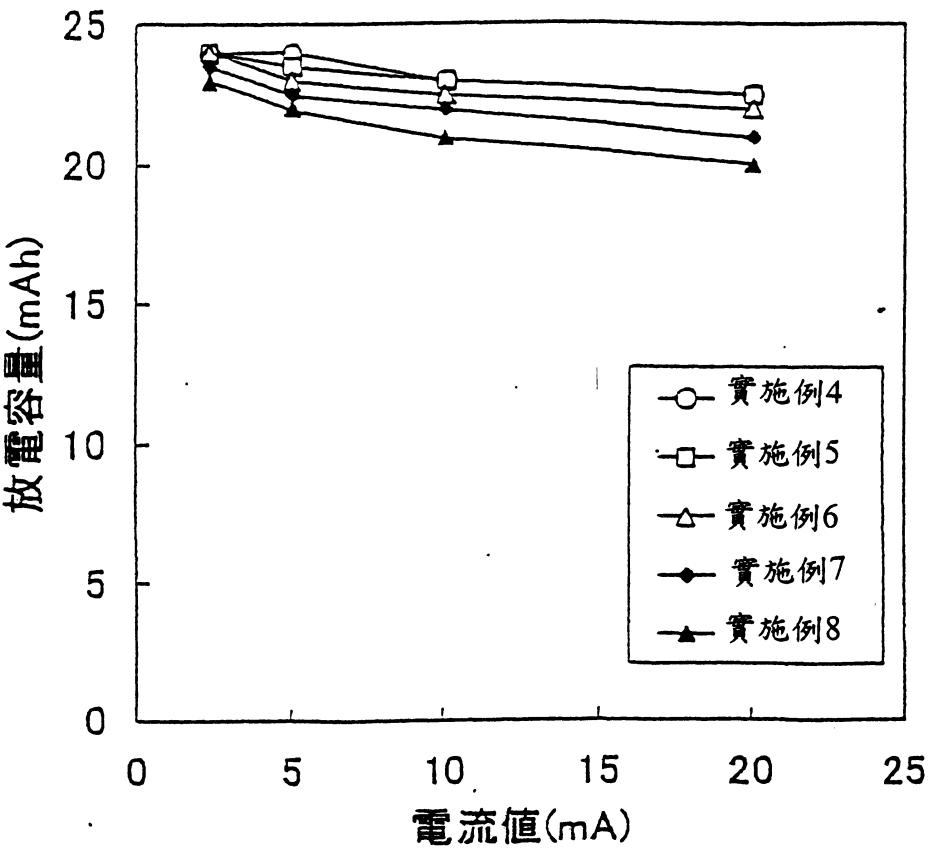


圖 5

圖式續頁

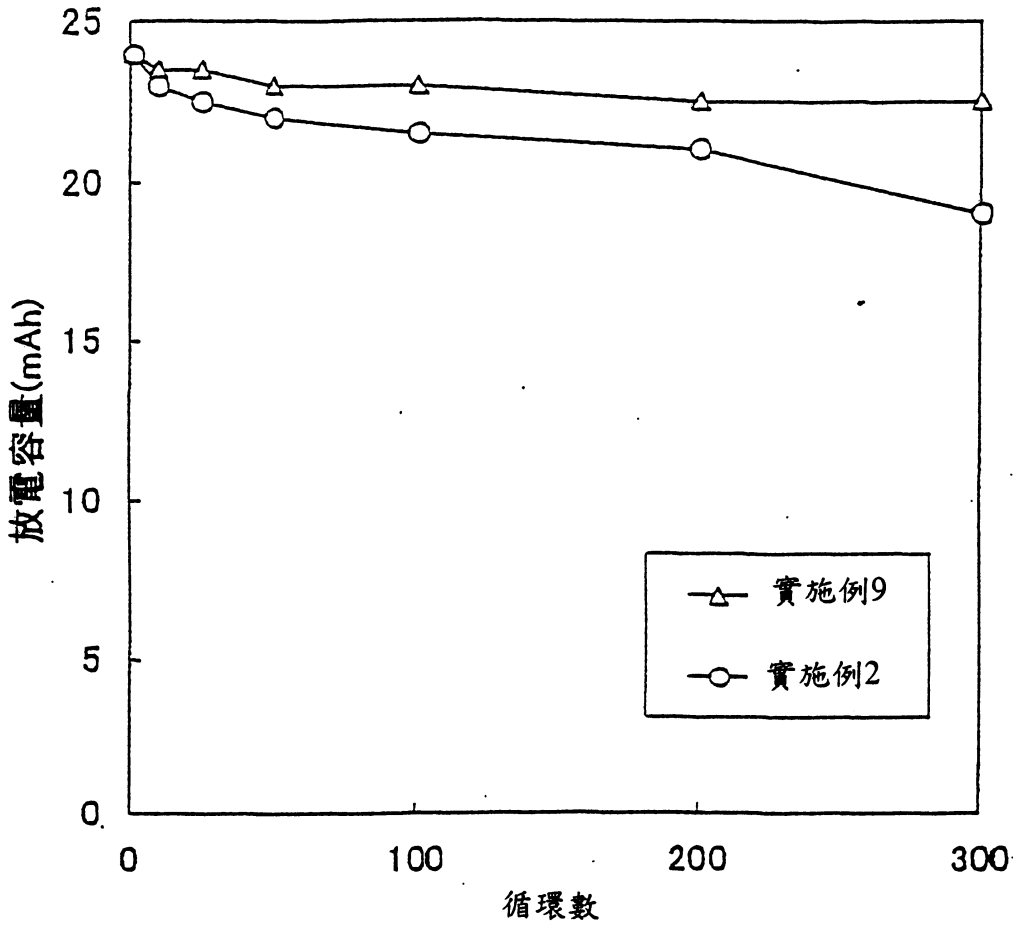


圖 6

圖 7

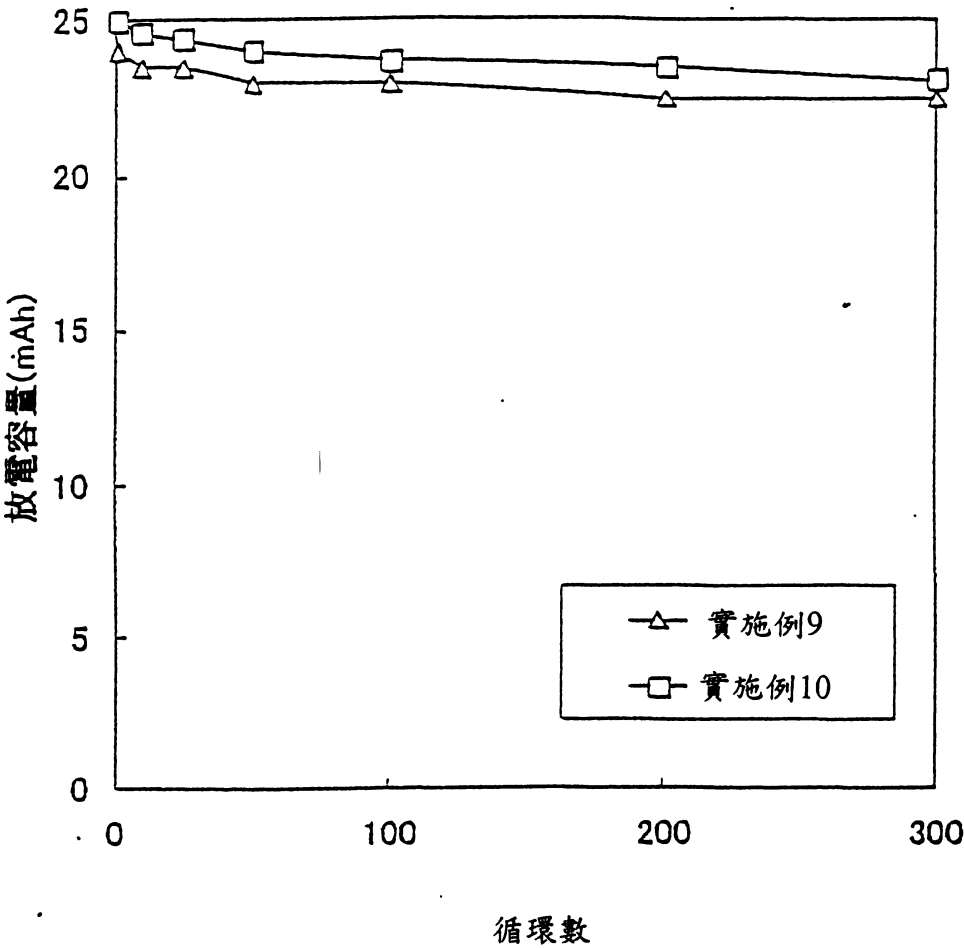


圖 7

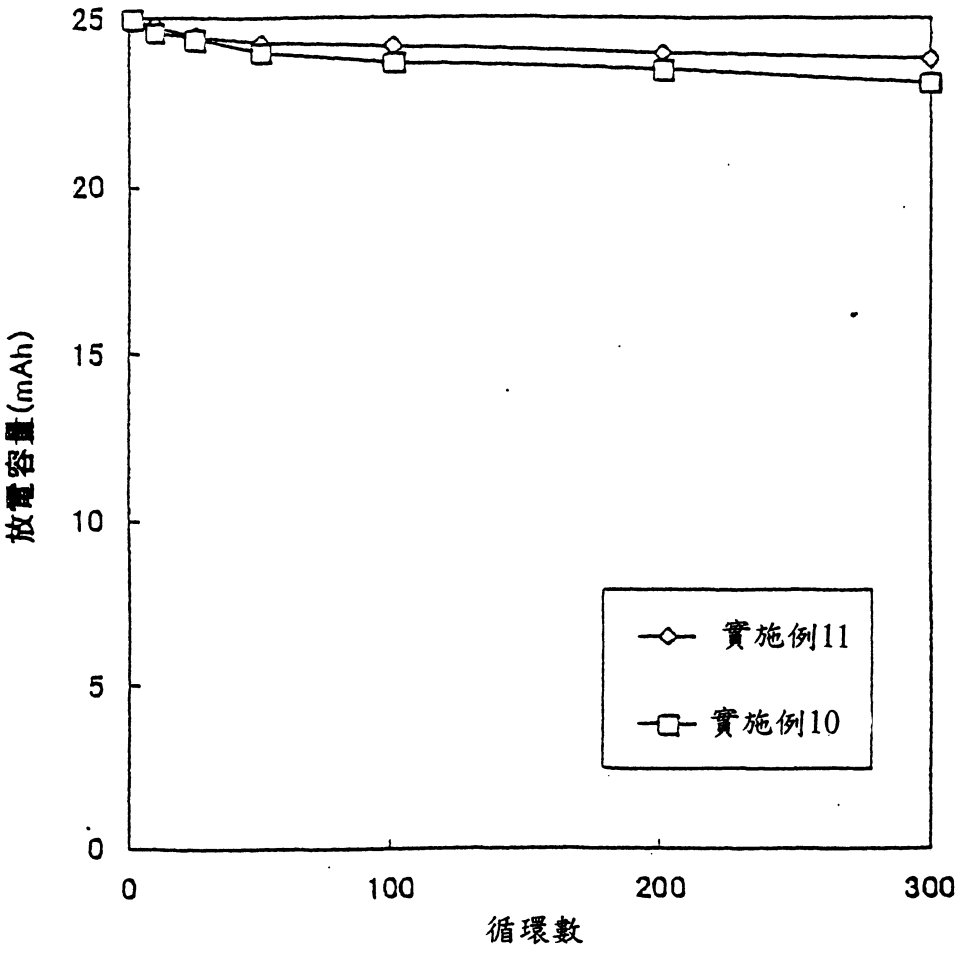
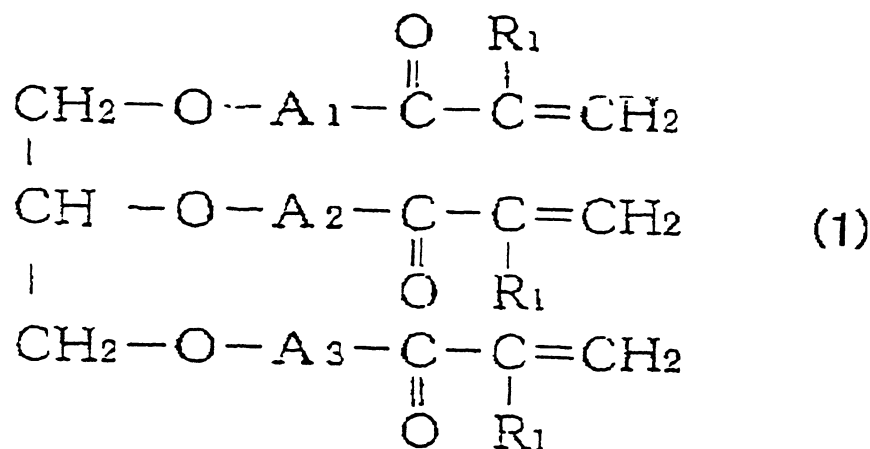


圖 8

拾、申請專利範圍

1. 一種鋰聚合物二次電池之製造方法，其係於正極與負極之間備有包含鋰離子傳導性聚合物凝膠之聚合物電解質層，為形成鋰離子傳導性聚合物凝膠，包含下列步驟：
形成預備溶液之步驟：其係含有至少一種聚合性單體、鋰鹽、非水有機溶劑、與藉由紫外線照射開始聚合反應之500～10,000 ppm光聚合起始劑；及
形成聚合物電解質層之步驟：在預備溶液中浸漬聚合物電解質形成用基體，藉由比30 mW/cm²更強照度之紫外線照射0.1～20秒鐘予以聚合，形成包含鋰離子傳導性聚合凝膠之聚合物電解質層。
2. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中進一步包含形成含有聚合物電解質之正極及/或負極的步驟，係以預備溶液浸漬正極及/或負極，藉由用比30 mW/cm²更強照度之紫外線照射0.1～20秒鐘予以聚合。
3. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中聚合物單體與鋰鹽及非水有機溶劑之混合量的重量比為30：70～2：98。
4. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中聚合性單體包含以下一般式(1)所示之聚合性單體，



(R^1 表示氫原子或甲基， A_1 、 A_2 及 A_3 為相同或相異之，3個以上之環氧乙烷單位(EO)，或是在上述環氧乙烷單位與環氧丙烷單位(PO)中之2價基者，PO與EO數為PO/EO = 0~5之範圍)。

5. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中光聚合起始劑係磷氧化物系聚合起始劑。
6. 如申請專利範圍第5項之製造方法，其中磷氧化物系聚合起始劑係選自由(1)2,4,6-三甲基苯醌基二苯基磷氧化物、(2)雙(2,6-二甲氧基苯醌基)-2,4,4-三甲基-戊基磷氧化物、或(3)雙(2,4,6-三甲基苯醌基)-苯基磷氧化物所組成族群中至少一種。
7. 如申請專利範圍第2項之製造方法，其中，正極與負極之浸漬用預備溶液為不同組成，在正極與負極中所浸漬之預備溶液分別聚合反應形成包含聚合物電解質之正極與負極。
8. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中之負極係含有在石墨粒子表面付著非晶質碳之碳材料所做成之負極

活物質。

9. 如申請專利範圍第1項之製造方法，其中之預備溶液進一步含有熱聚合起始劑，於紫外線照射之後或同時，加熱處理預備溶液。

10. 一種鋰聚合物二次電池，其係具備：

包含由鋰離子傳導性聚合物凝膠所構成之聚合物電解質之正極與負極；及

正極與負極之間由鋰離子傳導性聚合物凝膠所構成之聚合物電解質層，其中：

該包含聚合物電解質之正極及/或負極係藉由將聚合物電解質形成用之前趨物溶液浸漬於正極及/或負極中，藉由比 30 mW/cm^2 更強照度之紫外線照射 $0.1 \sim 20$ 秒鐘聚合而得，該前趨物溶液含有至少一種聚合性單體、鋰鹽、非水有機溶劑與藉由紫外線照射開始聚合反應之 $500 \sim 10,000 \text{ ppm}$ 光聚合起始劑；

該聚合物電解質層係由在預備溶液中浸漬聚合物電解質形成用基體，藉由以上述紫外線照射 $0.1 \sim 20$ 秒鐘聚合所得之鋰離子傳導性聚合物凝膠所構成。