

公告本

申請日期	P1.3.27
案 號	P1106006
類 別	H01M 2/16

A4
C4

554560

50-99

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 新 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
二、發明人 創作	姓 名	1.西島 主明 MOTOAKI NISHIJIMA 2.虎太 直人 NAOTO TORATA 3.西村 直人 NAOTO NISHIMURA 4.見立 武仁 TAKEHITO MITATE
	國 籍	1-4.均日本 JAPAN
三、申請人	住、居所	1.日本國奈良縣北葛城郡上牧町葛城台2-2-5 2.日本國奈良縣橿原市西池尻町90-1-203 3.日本國奈良縣橿原市大久保町343-3 4.日本國奈良縣大和高田市野口65-4
	姓 名 (名 稱)	日商夏普股份有限公司 SHARP KABUSHIKI KAISHA
	國 籍	日本 JAPAN
	住、居所 (事務所)	日本國大阪府大阪市阿倍野區長池町22番22號
	代 表 人 姓 名	町田 勝彦 KATSUHIKO MACHIDA

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

日本	2001年03月27日	特願2001-090865	☒ 有 ☐ 無主張優先權
日本	2001年04月20日	特願2001-122095	☒ 有 ☐ 無主張優先權

有關微生物已寄存於： 寄存日期： ，寄存號碼：

裝
訂
線

五、發明說明(1)

技術領域

本發明係關於一種安全性及循環特性優且具有固體電解質之鋰聚合物二次電池，又，關於一種具有優異電池特性及高負荷特性、尤其是具有優異循環特性且電池特性之安定性優的鋰聚合物二次電池及其製造方法。

攜帶式機器用之電源從經濟性等而言常使用二次電池。二次電池有各種種類，現在最常使用鎳-鎘電池，最近鎳氫電池則愈來愈普及。又，鋰二次電池係輸出電壓比鎳-鎘電池或鎳氫電池還高，且為高能量密度，故成為二次電池之主力。此鋰二次電池之基本構成要素有：具有鋰酸鈷 LiCoO_2 、鋰酸鎳 LiNiO_2 、此等之固熔體 $\text{Li}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$ 或尖晶石型構造之 LiMn_2O_4 等的正極活物質、如石墨之碳材料等的負極活物質、及、以液體之有機化合物作為溶劑且以鋰化合物作為溶質之有機電解液。

近年，使用固體電解質取代有機電解液之鋰二次電池乃應被研究。此電池係電解質為固體，如現在之鋰二次電池般，即使於金屬罐不完全彌封，亦可以樹脂膜等簡便且無漏液之擔憂地彌封，擁有電池可薄型化等之優點。

於固體電解質亦有各式種類，近年，能滿足電池所要求之性能的固體電解質，係使鋰鹽等溶解於有機溶劑之有機電解液而藉高分子進行保持的凝膠狀固體電解質乃備受矚目。此凝膠狀固體電解質可分成二種類，即：在以聚偏二氟乙烯(PVDF)代表之氟系高分子或聚丙烯腈(PAN)等之高分子，含浸一種使鋰鹽等溶解於有機溶劑之有機電解液

五、發明說明(2)

而形成凝膠狀者(物理凝膠)；及，使至少具有1個以上不飽和雙鍵之聚合性單體與使鋰鹽等溶解於有機溶劑之有機電解液混合而成的溶液，賦予熱或光等之能量而聚合者(化學凝膠)。此等鋰聚合物二次電池係擁有可薄型化、大面積化之優點。

鋰聚合物二次電池一般係使正極與負極之組合積層數層而製成者。製造如此積層型之鋰聚合物二次電池時，有機電解液之含浸方法最成為問題。即使在上述物理凝膠、化學凝膠之任一者情形，亦積層電極，於其等之間含浸有機電解液後，進行有機電解液之固體化。但，要使有機電解液含浸至電極中乃非常困難，故很難製造大面積之電池。然而，為製造大面積之電池，以電極單獨含浸有機電解液後，賦予熱或光等之能量，使有機電解液中之聚合性單體聚合、固體化，而得到化學凝膠之固體電解質的方法乃最受期盼。

但，於得到前述化學凝膠之固體電解質的方法中，亦有若干問題點。例如，積層一種以熱或光而個別聚合(硬化)且具有固體電解質之電極而製造電池，故，電極間無法牢固地密接，而無法確保電池之物理性強度，反覆使用電池時之性能會劣化。

又，當構成鋰聚合物二次電池時，必須有一用以使鋰離子於正極與負極之間移動的電解質層。此電解質層係為防止電池之內部短路，必須有某種程度之厚度與強度，一般，於電解質層內係使用多孔質體作為構造材。

五、發明說明(3)

如此之鋰聚合物二次電池係預先形成一種由成為構造材之多孔質體與已固體化之固體電解質所構成的固體電解質層，再於正極與負極之間被挾住而製造成者。但，即使此情形下，反覆使用電池時之性能劣化的問題亦無法解決。

又，上述鋰聚合物二次電池係將成為構造材之多孔質體配置於電極表面，於多孔質體與電極含浸有機電解液後，使有機電解液中之聚合性單體聚合(硬化)而製成者。但，此情形下，因係以構造材吸收光，故電極之凝膠的硬化度無法充分等問題仍存在。又，因以構造材物理性隔離凝膠，故電極與電解質層之界面強度無法充分確保之問題亦會發生。

自以往即嘗試使用不織布作為鋰聚合物二次電池之電解質層的多孔質體。例如，在特開平11-260336號公報中，已揭示使用一種特定的纖維素、具有空孔率及厚度之不織布的技術，在特開2000-113872號公報中已揭示一種使用具有特定篩目之不織布的技術，在特開2000-228220號公報中，揭示使用一種具有特定畢卡特軟化溫度之不織布的技術，在特開2001-52742號公報中係使用一種具有特定厚度、篩目及重量之不織布的技術。

然而，即使擁有此等技術亦不能解決上述問題。

如上述般，鋰二次電池係理論能量密度比其他電池還高出很多，並可小型輕量化，故，廣泛被研究開發來作為攜帶型電子機器等之電源。但，隨著攜帶型電子機器之高性能化，乃追求更輕量化、薄型化。又，在手提電話等之機

五、發明說明(4)

器中係追求非常多之反覆充電、放電循環的信賴性、安全性。

以往之鋰二次電池中，係使用一種於有機溶劑中溶解鋰鹽之有機電解液作為正極與負極之間的電解質，故，為了維持對於無液漏等之信賴性，及使用鐵或鋁之罐作為外裝材。因此，鋰二次電池之重量或厚度係受限於其外裝材即金屬罐的重量或厚度。

如上述般，現在，於電解質不使用液體且鋰聚合物二次電池之開發乃非常盛行。鋰聚合物二次電池係一種使用固體電解質即鋰離子傳導性聚合物或鋰離子傳導性凝膠等的固體電解質之電池。因電解質為固體，故電池很容易彌封，於外裝材可使用鋁積層樹脂膜等非常輕薄之材料，電池可更輕量化、薄型化。

上述鋰離子傳導性聚合物或鋰離子傳導性凝膠常使用方法如：於聚合性單體中含有鋰鹽視情況之有機溶劑，而進行三次元性聚合的方法。其方法係使用以輻射線、紫外線等之光照射進行聚合反應、以熱進行聚合反應等。

在特開平5-290885號公報中，係揭示一種以電子束等之電離性輻射線形成電極及電解質之方法。電子束係穿透性佳，故可於複合電極內部形成卓越高分子固體電解質。但，易造成在電極厚度方向聚合狀態不同的部分，很難充分交聯等問題仍存在。又，產生電離性輻射線之裝置很昂貴的問題亦存在。

在特開平10-204109號公報中係揭示一種以紫外線、可

五、發明說明(5)

見光等之活性光線，使具有特定構造之活性光線聚合性化合物與具有特定構造之活性光線聚合起始劑組合而形成之高分子固體電解質的方法。若依此方法，聚合性良好，即使以很少聚合起始劑的添加量亦可進行聚合反應，得到殘存雙鍵或殘存副生成物很少之安定的高分子固體電解質，並得到高壽命且信賴性優異之電池。但，關於各別之電極、電解質層的形成，係1階段之聚合反應，而且於電極內部係紫外線很難穿透，故很難充分交聯。

在特開平11-147989號公報中係揭示一種方法，其係組合以熱易引起聚合反應之熱聚合起始劑及聚合性化合物，而於活性光線無法到達之複合電極內部亦可形成優異高分子固體電解質凝膠。若依此方法，可得到高壽命且信賴性優之電池。但，關於此等之電極、電解質層的形成，為1階段之聚合方法，而且以熱進行聚合，係比以紫外線照射進行聚合，尤其當固體電解質聚合物凝膠時，電池組裝之際於電池內短路之發生率還高。

在特開平11-185814號公報中，係記載：以電離輻射線進行自由基聚合所形成之高分子固體電解質、及、在由發電要素所構成之鋰電池中，電解質之內含有熱聚合起始劑。在此鋰電池中，藉電離輻射線使接近表面之部分的聚合性單體進行聚合而固定，其後，離表面之部分的未反應聚合性單體以熱進行聚合，俾減少成為電池劣化原因之未反應聚合性單體。但，以電離輻射線進行聚合之際，以活性化能量比較小之熱進行聚合反應，會造成交聯密度等的

五、發明說明(6)

參差不齊，此會形成電池特性參差不齊。又，產生電離輻射線之裝置很昂貴之問題亦存在。

在特開平9-129246號公報中，係揭示一種方法，其係使已添加光聚合起始劑與熱聚合起始劑之聚合性單體與鋰鹽之混合物澆注於正極上，以數分鐘之紫外線照射進行光聚合後，使之熱聚合的2階段聚合方法，可形成一種於正極與負極之間設有高分子固體電解質之固體電解質電池。若依此方法，雖然未反應之聚合性單體很少，但因進行數分鐘之紫外線照射，溫度會上昇，鋰鹽會分解，熱聚合起始劑之反應會開始，致影響電池特性之問題仍存在。

發明之揭示

本發明之目的提供一種具有安全性及循環特性優之固體電解質的鋰聚合物二次電池。

又，本發明之目的提供一種鋰聚合物二次電池，其係可減少於複合電極內部中之成為固體電解質的未反應單體及未反應之聚合起始劑，同時並提高正極層/固體電解質層/負極層之各界面的密著性，具有優異之電池特性及高負荷特性、尤其具有卓越之循環特性且電池特性的安定性優者。

如此，若依本發明，係提供一種鋰聚合物二次電池(發明1)，其係於正極與負極之間具有固體電解質，且包含多孔質材料、有機電解液及高分子，而該多孔質材料為一種固體電解質與正極與負極一體化所形成且光透過率為50%以上者。

五、發明說明(7)

又，若依本發明係提供：

(1) 一種鋰聚合物二次電池，係於正極與負極之間介入一種被光透過率為50%以上之多孔質材料所支撐的固體電解質層，所成型之正極材料與負極材料的至少一種電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，含浸同一或相異組成且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、光聚合起始劑及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，使多孔質材料與正極材料或負極材料一體化、而在30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚合，在其階段以正極材料或負極材料之間介入固體電解質之方式，貼合正極材料或負極材料，然後，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合，依如此所得到者；及，

(2) 一種鋰聚合物二次電池，係於正極與負極之間介入一種被光透過率為50%以上之多孔質材料所支撐的固體電解質層，所成型之正極材料與負極材料的任何一者之電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，含浸同一或相異組成且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、光聚合起始劑及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，而於另一者之電極材料中，含浸一種至少含有聚合性聚合物、鋰鹽及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，使一者之電極材料與多孔質材料貼合，然後，在30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚合，在其階段以正極材料或負極材料之間介入固體電解質之方式，進一步貼合另一者之電極材料，繼而，在30~100℃之溫度範

五、發明說明(8)

圍加熱而進行第二次之聚合，依如此所得到者。

進一步，若依本發明(發明2)係提供：

(1) 一種鋰聚合物二次電池之製造方法，係於正極與負極之間介入一種被多孔質材料所支撐的固體電解質層，所成型之正極材料與負極材料的至少一種電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，含浸同一或相異組成且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、光聚合起始劑及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，而在30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚合，在其階段於正極材料或負極材料之間介入固體電解質而貼合，然後，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合；及，

(2) 一種鋰聚合物二次電池之製造方法，係於正極與負極之間介入一種被多孔質材料所支撐的固體電解質層，所成型之正極材料與負極材料的任何一者之電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，含浸同一或相異組成且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、光聚合起始劑及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，而於另一者之電極材料中，含浸一種至少含有聚合性聚合物、鋰鹽及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，使一者之電極材料與多孔質材料貼合，然後，在30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚合，在其階段以正極材料與負極材料之間介入固體電解質之方式，進一步貼合另一者之電極材料，繼而，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合。

五、發明說明(9)

又，若依本發明(發明3)係提供：

一種鋰聚合物二次電池，係依上述之製造方法所得到的。

圖面之簡單說明

圖1係表示本發明之鋰聚合物二次電池的基本構造之概略斷面圖。

圖2係以本發明實施例1所製作之薄片狀鋰聚合物二次電池的概略斷面圖。

圖3係表示本發明之另一鋰聚合物二次電池的基本構造之概略斷面圖。

圖4係以實施例11及比較例6-10所製作之薄片狀鋰聚合物二次電池的充放電試驗結果(電流值與放電容量之關係)圖表。

圖5係以實施例11-14及比較例11所製作之薄片狀鋰聚合物二次電池的循環特性(循環數與放電容量之關係)圖表。

圖6係以實施例15-19所製作之薄片狀鋰聚合物二次電池的循環特性(循環數與放電容量之關係)圖表。

圖7係以實施例20-23所製作之薄片狀鋰聚合物二次電池的循環特性(循環數與放電容量之關係)圖表。

圖8係以實施例11、24所製作之薄片狀鋰聚合物二次電池的充放電試驗結果(電流值與放電容量之關係)圖表。

圖9係以實施例11、25所製作之薄片狀鋰聚合物二次電池的循環特性(循環數與放電容量之關係)圖表。

五、發明說明(10)

圖10係以實施例15、26所製作之薄片狀鋰聚合物二次電池的循環特性(循環數與放電容量之關係)圖表。

發明之實施形態

在發明1之鋰聚合物二次電池中，係於電極表面預先調配多孔質材料後，含浸混合前驅體溶液，藉光照射同時使多孔質材料中之混合前驅體溶液與電極表面之混合前驅體溶液變化(聚合)，而形成固體電解質層。當使混合前驅體溶液硬化之光(可見光、紫外線)透過多孔質材料時之光穿透率為50%以上，且宜儘可能地大。藉此，不只在多孔質材料側，亦可使電極側含浸之混合前驅體溶液進行充分地固體化，且有機電解液充分進行固體化，故，結果可提高電池之循環特性。又，多孔質材料乃於表面具有1-5 μm 之凹凸(表面粗度)，故，電極表面與固體電解質層之物理強度會提高。

圖1係表示本發明之鋰聚合物二次電池的基本構造概略斷面圖。圖中，1為多孔質材料，2為固體電解質，3為電極活物質(電極材料)，4為集電體。

在本發明中之固體電解質中的多孔質材料，只要光穿透率為50%以上即可，並無特別限定。當光穿透率為50%以下時，電極上之硬化(固體化)不會充分進行，而固體電解質之強度會不充分，電池性能會劣化，故不佳。進一步，可實現之光穿透率的範圍宜為75%以上。

又，在本發明之固體電解質中的多孔質材料，係其表面具有1~5 μm 之凹凸。當多孔質材料之表面凹凸為1 μm 以

五、發明說明(11)

下時，固體電解質與電極之物理性接合強度會變弱，故不佳。又，當表面之凹凸超過 $5\ \mu\text{m}$ 時，固體電解質與電極之物理性接合強度即使充分，固體電解質層之厚度易變成不均一，故不佳。若固體電解質層之厚度為不均一，電流會集中於固體電解質層厚度薄的部分，對電極內之特定部分造成負荷，產生電極部分劣化。

多孔質材料係可使用一由聚乙烯及/或聚丙烯所形成之聚合物纖維、微多孔膜分離子等的多孔質材料。但，當前述材料時，於其表面形成適於本發明之凹凸的步驟乃必須的，成本會大增。因此，多孔質材料以不織布為佳。不織布之材質宜對於固體電解質形成用之混合前驅體溶液中所含有的有機溶劑會溶解或不膨潤者。具體上，可舉例如：聚酯系聚合物、聚烯烴系聚合物及醚系聚合物等之有機材料、以及、玻璃等之無機材料。此等材料之中，就不易使電池性能降低而言，尤以聚酯系聚合物作為原料之不織布為佳。

又，多孔質材料係具有 $5\sim 100\ \mu\text{m}$ ，宜為 $10\sim 50\ \mu\text{m}$ 之厚度。當多孔質材料之厚度為 $5\ \mu\text{m}$ 以下時，會產生固體電解質層之厚度成為0之部分，有時造成電池之內部短路，故不佳。當厚度超過 $100\ \mu\text{m}$ 時，因電池之能量密度會下降，故不佳。

多孔質材料宜具有60%以上之空孔率者。當空孔率很小時，鋰離子之擴散路徑會減少，電池之性能會降低，故不佳。

五、發明說明 (12)

多孔質材料宜具有 $1 \sim 500 \text{ sec/cm}^3$ 之透氣度者。當透氣度為 1 sec/cm^3 以下時，無法充分得到離子傳導度，故不佳。當透氣度超過 500 sec/cm^3 時，機械強度不充分，易引起電池之短路，故不佳。

以下敘述有關本發明之詳細內容。

本發明鋰聚合物二次電池中之固體電解質，係混合一用以固體化之聚合性單體、含有鋰鹽作為溶質之有機溶劑（有機電解液）、依需要用以促進固體化之聚合起始劑而調製混合前驅體溶液（以下稱「前驅體溶液」或「預聚體溶液」），再以交聯反應或聚合反應使之固體化。

前驅體溶液之聚合性單體可舉例：環氧乙烷、環氧丙烷、於末端基具有丙烯醯基、甲基丙烯醯基、芳基等之化合物等。尤其，聚合體為形成三次元交聯凝膠構造，有關聚合部位宜為多官能。此等聚合性單體可使用1種或組合2種類以上而使用。藉由混合具有單官能基之聚合性單體與具有多官能基之聚合性單體，可形成各式各樣之交聯、非交聯構造之固體電解質。

在前驅體溶液中之聚合性單體的調配量若太少，固體化會變難，故不佳。若太多，固體電解質中之離子傳導度會受阻，故不佳。從此事，聚合性單體之調配量相對於聚合性單體與鋰鹽之總量，體積分率宜為 $1 \sim 50\%$ ，尤宜為 $1 \sim 10\%$ 。

前驅體溶液之有機溶劑可舉例：磺酸丙烯酯、磺酸乙烯酯（EC）、碳酸丁烯酯等之環狀碳酸酯類；碳酸二乙酯、

五、發明說明 (13)

碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯等之鏈狀碳酸酯類； γ -丁內酯 (GBL)、 γ -戊內酯、 δ -戊內酯等之內酯類；四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、二氧雜戊環等之環狀醚類；二乙醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、甲氧基乙氧基乙烷等之醚類；二甲基亞砷；甲基二甘醇甲醚、乙基二甘醇甲醚等之二甘醇甲醚類；乙二醇、甲基溶纖劑、甘油等之醇類；N-乙基甲醯胺、乙腈、丙腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈等之腈類；N-甲基甲醯胺、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-甲基吡咯烷酮等之醯胺類；環丁碼、3-甲基環丁碼等之環丁碼類；蟻酸甲酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯之酯類；三甲基磷酸酯、三甲基磷酸酯、三乙基磷酸酯等之磷酸酯類等。此等溶劑可為1種或組合2種類以上而使用，例如EC與GBL之混合溶劑。

若於前驅體溶液之有機溶劑中含有水分，電池之充放電時會產生水分與溶劑之副反應，故會招致電池本身效率降低或循環壽命降低，造成氣體發生等之問題。因此，有機溶劑所含有之水分必須極力減少，其含量宜為1000 ppm以下，更宜為100 ppm以下。因此，視情況宜以一使用分子篩、鹼金屬、鹼土族金屬、氫氧化鈣等之鹼金屬的氫化物或鋁等的公知脫水方法處理有機溶劑。

前驅體溶液之溶質可舉例：過氯酸鋰(LiClO_4)、硼氟化鋰(LiBF_4)、六氟磷酸鋰(LiPF_6)、六氟化砷鋰、三氟甲烷磺酸鋰(LiCF_3SO_3)、鹵化鋰、氯化鋁酸鋰、鋰雙氟甲烷磺

五、發明說明 (14)

鹽亞胺等之鋰鹽，其中，可使用至少一種類以上。

又，正極側、負極側及配置於其間之固體電解質，可使用不同的溶質，又，亦可以不同的混合比使用。在前驅體溶液中之溶質之濃度為 1.0~3.5 mol/l，尤其以 1.0~2.75 mol/l 為佳。

為促進交聯反應或聚合反應，亦可添加於前驅體溶液之聚合起始劑，可舉例如：磷氧化物系、苯乙酮系、二苯甲酮系、 α -羥基酮系、米希勒酮系、苯甲基系、苯偶因系、苯偶因醚系、苯甲基二甲基酮縮醇系等之化合物的光聚合起始劑。此等起始劑可使用 1 種或組合 2 種類以上使用之。此等之中，磷氧化物系光聚合起始劑，係反應性高，與後述之聚合性單體或有機溶劑之相溶性優，故尤佳。

更具體地，可舉例如：(1) 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物、(2) 雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基磷氧化物、(3) 雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基磷氧化物、(4) 1-羥基二環己基-苯基酮、(5) 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮等，所得到之鋰聚合物二次電池的充放電特性而言，以上述(1)、(2)、及(3)尤佳。

光聚合起始劑之添加量係於充放電時，減少起始劑分解等之反應，宜為儘可能很少者。但，若太少，不會充分產生聚合反應，而會殘存未反應之聚合性單體，故不佳。

從此事，光聚合起始劑之添加量，係於含有聚合性單體與鋰鹽、視情況而含有有機溶劑之總量中，宜為 100~

五、發明說明 (15)

10000 ppm 之範圍，更宜為 100~5000 ppm 之範圍，更宜為 100~3000 ppm 之範圍。

為構成本發明之鋰聚合物二次電池的正極，係過渡金屬氧化物或鋰過渡金屬氧化物的粉末作為正極活性物質、與、導電劑、黏結劑及視情況而混合前驅體溶液所形成的。

過渡金屬氧化物可舉例氧化釩(V_2O_6)、氧化鉻(Cr_3O_8)。鋰過渡金屬氧化物可舉例如：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。

導電劑可舉例如：乙炔碳黑、石墨粉末等之碳材料、金屬粉末、導電性陶瓷。導電劑可提昇正極之電子傳導性。

黏結劑可舉例如：聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等之氟系聚合物、聚乙烯、聚丙烯等之聚烯烴系聚合物等。

此等之混合物係相對於過渡金屬氧化物或鋰過渡金屬氧化物 100 重量份，宜使導電劑為 1~50 重量份，使黏結劑為 1~50 重量份(宜為 1~30 重量份)。

若導電劑少於 1 重量份，電極之電阻或分極會變大，作為電極之容量會變小，故無法構成實用性之鋰二次電池。又，若導電劑比 50 重量份還多，電極內之過渡金屬氧化物或鋰過渡金屬氧化物的量會減少，故容量變小，不佳。

若黏結劑少於 1 重量份，黏結能力會變小，無法構成電

五、發明說明(16)

極。又，若黏結劑多於50重量份，電極之電阻或分極會變大，電極內之過渡金屬氧化物或鋰過渡金屬氧化物的量會減少，故容量變小，不實用。

又，用於本發明鋰聚合物二次電池之負極，係負極活性物質、黏結劑及視情形而混合前驅體溶液所形成。

負極活性物質可使用：金屬鋰、鋰鋁等之鋰合金、或、可插入/脫離鋰離子之物質例如聚乙炔、聚噻吩、聚對苯等之導電性高分子、熱分解碳、在觸媒之存在下所氣相分解之熱分解碳、瀝青、焦炭、焦油等所燒成的碳、纖維素、酚樹脂等之高分子燒成而得到的碳、天然石墨、人造石墨、膨脹石墨等之石墨材料、可使鋰離子插入、脫離反應之 WO_2 、 MoO_2 等的物質單獨或此等之複合體。此等之中，宜為在熱分解碳、觸媒之存在下所氣相分解的熱分解碳、瀝青、焦炭、焦油等所燒成的碳、纖維素、酚樹脂等之高分子所得到的碳、天然石墨、人造石墨、膨脹石墨等之石墨材料。

又，負極活性物質亦可使用一種以高結晶性石墨作為芯材料而於表面附著低結晶性之碳材料或非晶質碳的石墨材料。負極宜含有一種於石墨粒子之表面附著非晶質碳的碳材料作為負極活物質。如此之石墨材料係具有使芯材料具有之比表面積減少的效果，又，可明顯地抑制在電池充電時負極引起之聚合物(離子傳導性聚合物)或有機電解液、鋰鹽之分解反應，故，可改善充放電循環壽命，具有可抑制分解反應產生氣體的效果，故佳。亦即，上述之碳材料

五、發明說明(17)

係有關以BET法所測定之比表面積的細孔，因非晶質碳的附著而某種程度堵塞，宜比表面積為 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以下。若比表面積超過 $5\text{ m}^2/\text{g}$ ，離子傳導性聚合物或有機電解液之接觸面積會變大，其等之分解反應亦發生，故不佳。

如此之石墨材料依氣相法、液相法、固相法等之方法，於高結晶性石墨表面附著結晶性低的碳，又，使石墨粒子浸漬於焦炭、瀝青等之媒碳系重質油或重油等的石油系重質油，再提起，加熱至碳化溫度以上而分解重質油，依需要而進行粉碎即可得到。

上述之碳材料係宜其粒徑分布為 $0.1\sim150\text{ }\mu\text{m}$ 左右，更宜為 $0.5\sim50\text{ }\mu\text{m}$ 左右。粒徑比 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 還小時，會通過電池分離子之空孔而引起內部短路的危險性會變高，故不佳。又，粒徑比 $150\text{ }\mu\text{m}$ 還大時，在製作電極之均一性、活性物質之充填密度電極的步驟之處理性會下降，比電極之真正厚度還大，故不佳。

導電劑可舉例乙炔碳黑、石墨粉末等之碳材料、金屬粉末、導電性陶瓷。導電劑可提昇負極之電子傳導性。

黏結劑可舉例聚四氟乙烯、聚偏氟化乙烯等之氟系聚合物、聚乙烯、聚丙烯等的聚烯烴系聚合物等。

此等之混合比相對於負極活性物質100重量份宜使黏結劑為 $1\sim50$ 重量份(宜為 $1\sim30$ 重量份)。

若黏結劑少於1重量份，黏結能力會消失，無法構成電極。又，若黏結劑比50重量份還多，電極之電阻或成分極會變大，電極內之負極活性物質的量會減少，故容量變

五、發明說明(18)

小，不實用。

使上述正極材料或負極材料之混合物壓接於集電體，或，使前述混合物溶解於n-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑而形成漿液狀，再塗布於集電體，乾燥，得到各電極。然後，亦可使電極壓縮至所希望的厚度。

於集電體可使用金屬箔、金屬網、金屬不織布等之導電性體。

於如此裝成之電極表面上配置多孔質材料，而含浸前驅體溶液。於電極之表面上配置多孔質材料之方法，可舉例：於電極表面載置多孔質材料之方法、在形成袋狀之多孔質材料中插入電極之方法。含浸前驅體溶液之方法，可舉例：浸漬於前驅體溶液之方法、在減壓下、真空下或加壓下浸漬於前驅體溶液之方法。

其次，使含浸於電極及多孔質材料之前驅體溶液，藉光照射同時硬化(聚合反應)，而形成固體電解質層。

進行照射之光可舉例：輻射線、可見光、紫外線等之電磁波，從裝置之成本而言，宜為可見光、紫外線，以紫外線尤佳。

照射時間係依光之種類而定，但，為於30~100℃之溫度範圍聚合，宜為2分鐘以內。進一步，從生產性之面而言，以10秒以內尤佳。

發明1之鋰聚合物二次電池係使上述正極層與集電體、及負極層與集電體分別接合於外部電極，進一步，於此等之間介入上述固體電解質層而構成的。又，藉電積層正極

五、發明說明(19)

與負極之組合，可構成容量大之鋰聚合物二次電池。

發明1之鋰聚合物二次電池的形狀並無特別限制，而可舉例圓筒型、鈕扣型、角形、薄片狀等，但不限於此。又，外裝材可舉例金屬、鋁積層樹脂膜等。此等之電池的製造步驟係為防止水分浸入，宜在氬氣等之惰性氣體中或乾燥的空氣中進行。

發明1之鋰聚合物二次電池係只以光聚合使聚合性單體聚合而得到，但於前驅體溶液中進一步添加熱聚合起始劑，使聚合性單體以熱聚合與光聚合之2階段硬化，進一步可得到循環特性及電池性能良好的鋰聚合物二次電池。

亦即，可提供如下發明2之鋰聚合物二次電池。

(1) 一種鋰聚合物二次電池，係於正極與負極之間介入一種被光透過率為50%以上之多孔質材料所支撐的固體電解質層，所成型之正極材料與負極材料的至少一種電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，含浸同一或相異組成且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、光聚合起始劑及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，使多孔質材料與正極材料或負極材料一體化、而在30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚合，在其階段以正極材料或負極材料之間介入固體電解質之方式，貼合正極材料或負極材料，然後，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合，依如此所得到者；及，

(2) 一種鋰聚合物二次電池，係於正極與負極之間介入一種被光透過率為50%以上之多孔質材料所支撐的固體

五、發明說明(20)

電解質層，所成型之正極材料與負極材料的任何一者之電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，含浸同一或相異組成且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、光聚合起始劑及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，而於另一者之電極材料中，含浸一種至少含有聚合性聚合物、鋰鹽及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，使一者之電極材料與多孔質材料貼合，然後，在30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚合，在其階段以正極材料或負極材料之間介入固體電解質之方式，進一步貼合另一者之電極材料，繼而，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合，依如此所得到者。

發明2之鋰聚合物二次電池係有關熱聚合以外，其餘與發明1相同。

以熱促進聚合反應之熱聚合起始劑，可舉例：二醯基過氧化物系、過氧化酯系、過氧化二碳酸酯系、偶氮化合物系等之熱聚合起始劑的單獨或其等2種類以上的混合物等。

此等之中，以二醯基過氧化物系、過氧化酯系等之有機過氧化物尤佳。具體上，可舉例：(1)過氧化新癸酸第三丁酯、(2)間-甲苯醯基苯甲醯基過氧化物、(3)3,5,5-三甲基己醯基過氧化物、(4)過氧化三甲基乙酸第三己酯等，所得到之鋰聚合物二次電池的充放電性而言，又，速率特性降低、循環特性劣化等的影響很少之點而言，以上述(1)、(2)及(3)尤佳。

五、發明說明(21)

又，若考慮熱聚合起始劑之分解活性化能量，用以得到10小時之半衰期的分解溫度宜為40℃以上者，反應溫度愈高愈佳。但，考慮鋰鹽之分解、抑制含有有機溶劑時之低沸點溶劑揮發情形下，用以得到10小時之半衰期的分解溫度宜為90℃以下者。

熱聚合起始劑之添加量係為減少充放電時起始劑分解等的反應，宜儘可能地少。但，若太少，無法充分產生聚合反應，而有時殘存未反應之聚合性單體，故不佳。

從此事，熱聚合起始劑之添加量，係含有聚合性單體與鋰鹽、視情況之有機溶劑的總量，宜為1~5000 ppm之範圍，更宜為50~1000 ppm。

發明2之鋰聚合物二次電池的負極，宜含有一種於石墨粒子表面附著非晶質碳之碳材料作為負極活性物質。

發明3之鋰聚合物二次電池之製造方法，其特徵在於：於含浸於正極材料與負極材料之至少一種電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、聚合起始劑之固體電解質形成混合前驅體溶液，在30~100℃之溫度範圍下以光與熱之2種方法，且前述至少1種類之方法，於積層後同時進行聚合反應。

於本發明中，使含浸於正極材料及負極材料之前驅體溶液聚合反應而得到的固體電解質部分亦稱為固體電解質基質。

若依發明3，以光與熱之2種方法，使前驅體溶液中之聚合性單體聚合反應，故可使固體電解質層與含有固體電

五、發明說明(22)

解質基質之正極及負極中的表面層與其等之深部分別以較佳的方法進行三次元性聚合(亦稱為「交聯」或「硬化」)，可減少未反應之聚合性單體及未反應之聚合起始劑。又，因在30~100℃之溫度範圍使之聚合，故可防止鋰鹽之分解(較佳係150℃以下，更佳為100℃以下)，抑制含有有機溶劑時之低沸點溶劑的揮發(較佳係100℃以下)，並可促進熱聚合起始劑之分解活性化(較佳30℃以上，更佳係40℃以上)。

又，若依本發明，積層後同時使之聚合反應，故正極/固體電解質層/負極之各界面中的電阻會下降，密著性會提高。

以光聚合係可使固體電解質之表面層交聯，並可以很短時間使步驟上所求得之形狀安定。

進行照射之光係可舉出上述發明1所例示者，以紫外線尤佳。其照射時間係與上述發明1相同。

以熱聚合係可使固體電解質之深部交聯，並可減少在固體電解質層與固體電解質基質中之未反應聚合性單體及未反應之聚合起始劑。

加熱方法係與上述發明2相同，可使用公知之方法。

於發明3之鋰聚合物二次電池的製造方法中所使用的前驅體溶液，係至少含有聚合性單體、鋰鹽、光聚合起始劑及/或熱聚合起始劑。

聚合性單體及鋰鹽係可舉例於上述發明1所例示者，其調配量及添加量係與上述發明1相同。

五、發明說明(23)

光聚合起始劑係可舉例上述發明1所例示者，尤宜為2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物、及雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基膦氧化物。又，光聚合起始劑之添加量係與上述發明相同。

熱聚合起始劑可舉例上述發明2所例示者，在宜為過氧化新癸酸第三丁酯、m-甲苯醯基苯甲醯基過氧化物或3,5,5-三甲基己醯基過氧化物。又，熱聚合起始劑之添加量係與上述發明2相同。

發明3中之前驅體溶液宜為含有有機溶劑。藉有機溶劑可進一步提高固體電解質中之離子傳導度，所得到之鋰聚合物二次電池的電池特性會提高，故佳。

有機溶劑可舉出上述發明所例示者，其調配量係與上述發明1相同。

發明3之鋰聚合物二次電池之製造方法，其特徵在於：所成型之正極材料與負極材料的任何一者之電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，含浸同一或相異組成且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、光聚合起始劑及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，在30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚合，在其階段於正極材料與負極材料之間介入固體電解質而貼合，繼而，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合。

具體上，係對含浸著前驅體溶液之正極、負極及多孔質材料分別於30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚

五、發明說明 (24)

合，然後，在貼合兩電極與多孔質材料之階段，或於2片外裝材(例如鋁積層樹脂膜)之間挾住前述已貼合者，並藉熱熔接來製作薄片狀電池之階段或製作電池之階段，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合，以製作鋰聚合物二次電池。

本發明之鋰聚合物二次電池之製造方法，其特徵在於：所成型之正極材料與負極材料的任何一者之電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，含浸同一或相異組成且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、光聚合起始劑及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，而於另一者之電極材料中，含浸一種至少含有聚合性聚合物、鋰鹽及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，使一者之電極材料與多孔質材料貼合，然後，在30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚合，在其階段以正極材料或負極材料之間介入固體電解質之方式，進一步貼合另一者之電極材料，繼而，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合。

具體上，係貼合一含浸著前驅體溶液之正極、負極之任一者的電極與含浸著前驅體溶液之多孔質材料，對此積層體於30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚合，然後，在貼合積層體與另一者之電極之階段，或於2片外裝材(例如鋁積層樹脂膜)之間挾住前述已貼合者，並藉熱熔接來製作薄片狀電池之階段或製作電池之階段，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合，以製作鋰聚合物

五、發明說明 (25)

二次電池。

以光照射進行聚合所附帶之前驅體溶液中係含有光聚合起始劑，以加熱進行聚合所附帶之前驅體溶液中係含有熱聚合起始劑，且以前述2種類的方法聚合所附帶之前驅體溶液係含有前述2種類的聚合起始劑。

使用不含光聚合起始劑之前驅體溶液形成的電極，因未反應聚合起始劑無不良影響，故，含浸於正極、負極之任一者電極之前驅體溶液，係在進行第2次聚合之前的階段，進行一含有光聚合起始劑的電極聚合，然後，與不含光聚合起始劑之電極貼合者挾於2片外裝材之間，使之熱融接以製成薄片狀電池的階段，於30~100℃之溫度範圍進行加熱而進行第2次聚合，製作鋰聚合物二次電池，可使界面之電阻降低，而佳。

含浸於正極及負極，且成為固體電解質基質之前驅體溶液宜為不同的組成。藉由形成不同的組成，可形成最適於各電極之組成(聚合性單體與其濃度、鋰鹽與其濃度、視情況之有機溶劑)的固體電解質基質。

使用於發明3之鋰聚合物二次電池的製造方法之正極、負極及集電體材料，可舉例例示於上述發明1者。尤其，對於負極宜含有一種於石墨粒子表面附著非晶質碳之碳材料作為負極活物質。

使正極材料之混合物壓接於集電體後，或，將此等之混合物溶解於N-甲基-2-吡咯烷酮等的溶劑而形成漿液狀，再塗布於集電體，乾燥後，含浸聚合性單體與鋰鹽、視情

五、發明說明 (26)

沉而聚合起始劑、有機溶劑之混合物，再使聚合性單體聚合以構成正極。或，亦可混合上述混合物、聚合性單體及鋰鹽、視情況而聚合起始劑、有機溶劑，再使此等聚合。

使負極材料之混合物壓接於集電體後，或，將此等之混合物溶解於N-甲基-2-吡咯烷酮等之溶劑而形成漿液狀，再塗布於集電體，軟燥後，含浸於聚合性單體與鋰鹽、視情況而聚合起始劑、有機溶劑之混合物，使聚合性單體聚合以構成負極。或，亦可混合上述之混合物、聚合性單體及鋰鹽、視情況而聚合起始劑、有機溶劑，再使此等聚合。

構成固體電解質層之多孔質材料，可舉例發明1所例示之多孔質材料。

構成固體電解質層之固體電解質(離子傳導性化合物)與多孔質材料之重量比率，係91:9~50:50之範圍為適宜。若離子傳導性化合物的重量比率比91還高，無法充分得到機械強度，而若比50還低，無法充分得到離子傳導度，故不佳。

在本發明之鋰聚合物二次電池的固體電解質層，不須為單一層構造，亦可為多層構造。又，為防止正極/固體電解質層間或負極與固體電解質層間之溶劑的擴散、或、提高在各固體電解質層界面的密著性，亦可於固體電解質層的表面實施處理。

依發明3所得到之鋰聚合物二次電池的形狀，係與發明1及發明2相同。

五、發明說明 (27)

若依本發明，亦可提供依上述本發明3之製造方法所得之鋰聚合物二次電池(發明4)。

實施例

以下，依實施例及比較例具體地說明本發明，但，並非以此等實施例來限定本發明。

(實施例1)

依下述之順序製作本發明之鋰聚合物二次電池。

以公知之方法合成鋰酸鈷 LiCoO_2 作為正極活性物質。從一使用輸出自Cu靶封入管之2 kW的CuK α 線作為X線源的X線繞射測定、以碘計量法進行鈷的價數分析、及、以ICP進行元素分析的結果，確認出所得到之試料為 LiCoO_2 。

以研鉢粉碎所得到之試料，於其中混入作為導電劑之10 wt% 乙炔碳墨、作為黏結劑之10 wt% 鐵氟龍(R)樹脂粉末。將此混合物溶解於N-甲基-2-吡咯烷酮的溶劑而形成漿液狀，所得到之漿液以刮刀法塗布於鋁箔上，進行沖壓。

如此所製作之正極表面以厚為25 μm 、紫外線穿透率95%、表面粗度 $\pm 5 \mu\text{m}$ 之聚酯系聚合物作為原料的不織布覆蓋。在使碳酸乙烯酯50重量%與 γ -丁內酯50重量%之混合溶劑中溶解1 mol/l的 LiPF_6 作為有機電解液中，混合環氧乙烷與環氧丙烷之共聚合體相對於有機電解液為10重量%與光聚合起始劑，而調製前驅體溶液。所得到之前驅體溶液滲入不織布中，以紫外線照射而聚合。

五、發明說明 (28)

使用天然石墨粉末作為負極活性物質。於天然石墨粉末中混合作為黏結劑之約10 wt%的鐵氟龍(R)樹脂粉末。將此混合物溶解於N-甲基-2-吡咯烷酮的溶劑中而形成漿液，所得到之漿液塗布於銅箔，乾燥後，進行沖壓。

於如此所製作之負極，滲入與上述相同組成之前驅體溶液，以紫外線照射而聚合。

其次，重疊正極與負極，挾在2片鋁積層樹脂膜之間，進行熱融接而封住，以製作薄片狀之鋰聚合物二次電池。此電池之概略模式圖表示於圖2中。圖2中之5係與多孔質材料一體化之正極，6為負極，7為集電耳，8為外裝之鋁積層樹脂膜(外裝樹脂膜)。

以如下方法評估鋰聚合物二次電池。

對於電池，以10 mA之定電流進行初次的充電及放電。又，以在充電之上限為4.1 V，下限為3.0 V。以此初次之放電容量作為此電池的容量。進一步，其後，以10 mA反覆充放電，測定500循環經過後之放電容量，從此容量與下式算出容量保持率。

容量保持率(%) = 500循環後之放電容量 / 電池容量
(實施例2)

除使用光穿透率為50%之不織布以外，其餘與實施例1相同做法，而製作薄片狀鋰聚合物二次電池，依實施例1記載之方法評估電池之性能。

(實施例3)

除使用25 μm 、紫外線穿透率為70%、表面粗度為 ± 5

五、發明說明 (29)

μm 之多孔質聚乙炔作為不織布以外，其餘與實施例1相同做法，而製作薄片狀鋰聚合物二次電池，依實施例1記載之方法評估電池之性能。

(比較例1)

除使用光穿透率為45%之不織布以外，其餘與實施例1相同做法，而製作薄片狀鋰聚合物二次電池，依實施例1記載之方法評估電池之性能。

(比較例2)

除使用表面粗度為 $\pm 1 \mu\text{m}$ 之不織布以外，其餘與實施例1相同做法，而製作薄片狀鋰聚合物二次電池，依實施例1記載之方法評估電池之性能。

實施例1~3及比較例1~2所製作之薄片狀鋰聚合物二次電池與循環特性表示於表1中。

表 1

	電池容量 (mAh)	循環特性	
		500循環後之電池容量(mAh)	保持率(%)
實施例1	109.0	97.2	89.2
實施例2	105.0	99.7	95.0
實施例3	102.3	92.3	90.2
比較例1	95.4	72.3	75.8
比較例2	105.2	68.3	64.9

從表1之結果可知，本發明之鋰聚合物二次電池(實施例)係比習知者(比較例)，500循環後之電池容量還大，循環特性還優。

五、發明說明 (30)

(實施例4)

除使用一加上光聚合起始劑且進一步混合著熱聚合起始劑之前驅體溶液，且彌封後，在60℃下以72小時加熱進行熱聚合以外，其餘與實施例1相同做法，而製作薄片狀鋰聚合物二次電池，依實施例1記載之方法評估電池之性能。

(實施例5)

除使用厚26 μm 、紫外線穿透率為95%之多孔質聚乙烯作為不織布以外，其餘與實施例4相同做法，而製作薄片狀鋰聚合物二次電池，依實施例1記載之方法評估電池之性能。

(實施例6)

除在80℃下以6小時加熱進行熱聚合以外，其餘與實施例5相同做法，而製作薄片狀鋰聚合物二次電池，依實施例1記載之方法評估電池之性能。

(實施例7)

除在100℃下以1小時加熱進行熱聚合以外，其餘與實施例5相同做法，而製作薄片狀鋰聚合物二次電池，依實施例1記載之方法評估電池之性能。

(比較例3)

除在110℃下以0.5小時加熱進行熱聚合以外，其餘與實施例5相同做法，而製作薄片狀鋰聚合物二次電池，依實施例1記載之方法評估電池之性能。

(實施例8)

五、發明說明 (31)

與實施例1相同做法，而製作正極。將所製作之正極、與、以厚度25 μm 、紫外線穿透率95%、表面粗度 $\pm 5 \mu\text{m}$ 之聚酯系聚合物作為原料之不織布所構成的多孔質材料貼合。於碳酸乙烯酯50重量%及 γ -丁內酯50重量%之混合溶劑中溶解1 mol/l之 LiPF_6 作為有機電解液，於其中，混合環氧乙烷與環氧丙烷之共聚合體相對於有機電解液為10重量%、光聚合起始劑及熱聚合起始劑，而調製前驅體溶液。使所得之前驅體溶液滲入多孔質材料，藉射紫外線照射而聚合，得到正極+固體電解質層。

與實施例1相同做法，而製作負極層。於所製作之負極滲入一從上述組成除去光聚合起始劑之前驅體溶液。

其次，貼合正極+固體電解質與負極，再於2片之鋁層樹脂膜之間挾住。藉熱融接而彌封。彌封後，以 100°C 加熱1小時而進行熱聚合以製作薄片狀鋰聚合物二次電池。

有關所得到之鋰聚合物二次電池，依實施例1記載之方法評估電池之性能。

(實施例9)

以X線廣角繞射法測出之 $(d_{002}) = 0.336 \text{ nm}$ 、 $(L_c) = 100 \text{ nm}$ 、 $(L_a) = 97 \text{ nm}$ 、且以BET法測出之比表面積為 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、且平均粒徑為 $10 \mu\text{m}$ 之表面非晶質石墨粉末作為負極活性物質，除此之外，其餘與實際例4相同做法，製作薄片狀鋰聚合物二次電池。依實施例1記載之方法評估電池之性能。

以實施例4-9及比較例3所製作之鋰聚合物二次電池的

五、發明說明 (32)

電池容量與循環特性表示於表2中。

表 2

	電池容量 (mAh)	循環特性	
		500循環後之電 池容量(mAh)	保持率(%)
實施例4	105.8	100.7	95.2
實施例5	108.4	99.7	92.0
實施例6	106.2	96.5	90.9
實施例7	105.8	93.2	88.1
實施例8	109.4	103.8	94.9
實施例9	106.7	101.9	95.5
比較例3	98.2	68.6	69.9

從表1及表2之結果可知如下。

從實施例4之結果可知，藉光(電磁波)與熱之2階段的聚合，循環特性之保持率會提高。

從實施例5~7及比較例3之結果可知，熱聚合之加熱溫度係宜至100℃之溫度範圍。

從實施例8之結果可知，使混合著光聚合起始劑及熱聚合起始劑而構成者與只混合聚合起始劑而構成者一起併用作為前驅體溶液時，電池容量會變大且可改善循環特性。認為此係電極與固體電解質之界面的密著性會提高之結果。

由實施例9之結果可知，可藉由使用一種於石墨粒子之表面附著非晶質碳的碳材料(表面非晶質石墨)作為負極活性物質，改善循環特性之保持率。認為此係可抑制在負極

五、發明說明 (33)

之有機電解液等進行分解反應的結果。

在以下之實施例及比較例中，製作圖3所示之鋰聚合物二次電池的電池。又，在光聚合之紫外線照射，係使用最大輸出波長365 nm之紫外線。

圖3係本發明之另一鋰聚合物二次電池的基本構造概略斷面圖。圖3中之11為電極端子、12為固體電解質層、13為正極材料與固體電解質(正極層)、14為正極集電體、15為負極集電體、16為負極材料與固體電解質(負極層)、17為用以使電池與外氣遮斷之鋁積層樹脂膜製外裝材。

(實施例10)

[正極之製作]

在平均粒徑7 μm 之 LiCoO_2 粉末中，混合作為黏結劑之聚偏氟化乙烯(PVDF) 7重量%及作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)而混合溶解得到之糊劑塗布於厚20 μm 之壓延鋁箔上，乾燥及沖壓後，得到正極。此電極面積為7.84 cm^2 、厚80 μm 。

[負極之製作]

以X線廣角繞射法測出之(d_{002}) = 0.337 nm、(L_c) = 100 nm、(L_a) = 100 nm、且以BET法測出之比表面積為10 m^2/g 之人造石墨粉末中，混合PVDF 9重量%作為黏著劑，加入NMP而混合溶解得到之糊劑塗布於厚20 μm 之壓延鋁箔上，乾燥及沖壓後，得到負極。此電極面積為9 cm^2

五、發明說明 (34)

、厚 $85\ \mu\text{m}$ 。

[固體電解質層(鋰離子傳導性聚合物)之製作]

於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體(平均分子量2000, 以下相同)中, 以 LiPF_6 為4.5重量%、作為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物0.2重量%、作為熱聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯0.02重量%之方式進行溶解, 得到前驅體溶液。將所得到之前驅體溶液澆注於面積 $12.25\ \text{cm}^2$ 之玻璃板, 塞入厚 $50\ \mu\text{m}$ 之間隙子, 於其上載置玻璃基板而固定。首先, 以 $200\ \text{mW/cm}^2$ 之強度照射紫外線5秒鐘。所得到之固體電解質的厚度為 $50\ \mu\text{m}$ 。

[正極層之製作]

於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體中, 以 LiPF_6 為4.5重量%、作為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物0.2重量%、作為熱聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯0.02重量%之方式進行溶解, 得到前驅體溶液。在減壓下放置正極5分鐘, 注入前驅體溶液, 進一步, 放置15分鐘, 然後, 以 $200\ \text{mW/cm}^2$ 之強度照射紫外線5秒鐘。所得到之正極層厚度為 $80\ \mu\text{m}$ 。

[負極層之製作]

與正極層相同做法, 而製作負極層。所得到之負極層的厚度為 $85\ \mu\text{m}$ 。

五、發明說明 (35)

[電池之組合]

貼合如此所得到之正極層、固體電解質與負極層，再於2片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電池。電池製作後，以60℃加熱24小時而進行熱聚合。

(比較例4)

[正極及負極之製作]

與實施例10相同做法，而得到正極及負極。

[固體電解質層(鋰離子傳導性聚合物)之製作]

於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體中，以LiPF₆為4.5重量%、作為光聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯0.02重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。將所得到之前驅體溶液澆注於面積12.25 cm²之玻璃板，塞入厚50 μm之間隙子，於其上載置玻璃基板而固定。以60℃加熱24小時而進行熱聚合。所得到之固體電解質的厚度為50 μm。

[正極層之製作]

於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體中，以LiPF₆為4.5重量%、作為熱聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯0.02重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。在減壓下放置正極5分鐘，注入前驅體溶液，進一步，放置15分鐘，然後，被玻璃板挾住而固定，以60℃加熱24小時而進行熱聚合。所得到之正極層厚度為80 μm。

五、發明說明 (36)

[負極層之製作]

與正極層相同做法，而製作負極層。所得到之負極層的厚度為 $85\ \mu\text{m}$ 。

[電池之組合]

貼合如此所得到之正極層、固體電解質與負極層，再於2片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電池。

(比較例5)

[正極及負極之製作]

與實施例10相同做法，而得到正極及負極。

[固體電解質層(鋰離子傳導性聚合物)之製作]

於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體中，以 LiPF_6 為4.5重量%、作為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物0.2重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。將所得到之前驅體溶液澆注於面積 $12.25\ \text{cm}^2$ 之玻璃板，塞入厚 $50\ \mu\text{m}$ 之間隙子，於其上載置玻璃基板而固定。以 $200\ \text{mW/cm}^2$ 之強度照射紫外線5秒鐘。所得到之固體電解質的厚度為 $50\ \mu\text{m}$ 。

[正極層之製作]

於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體中，以 LiPF_6 為4.5重量%、作為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物0.2重量%之方式進行溶解，得到前

五、發明說明 (37)

驅體溶液。在減壓下放置正極5分鐘，注入前驅體溶液，進一步，放置15分鐘，然後，以200 mW/cm²之強度照射紫外線5秒鐘。所得到之正極層厚度為80 μm。

[負極層之製作]

與正極層相同做法，而製作負極層。所得到之負極層的厚度為85 μm。

[電池之組合]

貼合如此所得到之正極層、固體電解質與負極層，再於2片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電池。

分別製作實施例10、比較例4、5之電池各5個，以定電流2.3 mA充電至電池電壓4.1 V，到達4.1 V後，以定電壓充電12小時。以定電流2.3 mA放電各電池至電池電壓2.75 V，到達4.1 V後。

使各電池之初次充放電效率表示於表3中。

表3

	充放電效率(%)				
	1	2	3	4	5
實施例10	84.5	84.5	84.2	83.6	84.1
比較例4	80.5	76.0	79.1	78.2	80.7
比較例5	78.5	73.0	76.1	79.2	71.5

從此試驗之結果可知，以紫外線照射與熱之2種聚合方法使成為固體電解質之前驅體的聚合性單體硬化，可得到一種高能量密度且電池特性之安定性優的鋰聚合物二次電池。

裝
訂
線

五、發明說明 (38)

(實施例11)

[正極及負極之製作]

與實施例10相同做法，而得到正極及負極。

[固體電解質層(鋰離子傳導性凝膠)之製作]

首先，於碳酸乙烯酯(EC)及 γ -丁內酯(GBL)之混合溶劑(EC含有率35體積%)中，以 LiPF_6 為1M之方式進行溶解，調製有機電解液。以重量比為93:7之方式，調製此有機電解液、與、於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體。於此混合溶液中，進一步，以作為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物0.2重量%、作為熱聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯為0.02重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。於所得到之前驅體溶液中浸漬厚25 μm 之不織布，於減壓下放置15分鐘。取出不織布，以200 mW/cm^2 之強度照射紫外線5秒鐘。製作凝膠狀之固體電解質層。

[正極層之製作]

在減壓下放置正極5分鐘，注入上述所調製之前驅體溶液，進一步，放置15分鐘，然後，以200 mW/cm^2 之強度照射紫外線5秒鐘。所得到之正極層厚度為80 μm 。

[負極層之製作]

與正極層相同做法，而製作負極層。所得到之負極層的厚度為85 μm 。

[電池之組裝]

五、發明說明 (39)

貼合如此所得到之正極層、固體電解質與負極層，再於2片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電池。電池製作後，以60°C加熱24小時而進行熱聚合。

使實施例10及實施例11之固體電解質的離子傳導度依如下般進行測定。

使用鋰作為電極，以阻抗分析器測定在20°C下固體電解質的阻抗。從所得到之cole-cole曲線圖計算電阻值，求出離子傳導度。

實施例10及實施例11之固體電解質的離子傳導度分別為0.92 mS/cm、5.1 mS/cm。從此等結果可知，於固體電解質、電極內部之固體電解質基質中，使用一含有有機溶劑之鋰離子傳導性凝膠的電池(實施例11)，係比使用鋰離子傳導性聚合物的電池(實施例10)，還具有優異之電池特性。

(比較例6)

[正極及負極之製作]

與實施例10相同做法，而得到正極及負極。

[固體電解質層(鋰離子傳導性聚合物)之製作]

以重量比為93:7之方式，調製與實施例11相同做法所調製成之有機電解液、與、於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體。於此混合溶液中，進一步，以作為熱聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯為0.02重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。於所得到之前驅體溶液中浸

五、發明說明 (40)

漬厚 25 μm 之不織布，於減壓下放置 15 分鐘。取出不織布，以 60°C 加熱 24 小時而進行熱聚合，製作凝膠狀之固體電解質層。

[正極層之製作]

在減壓下放置正極 5 分鐘，注入上述所調製之前驅體溶液，進一步，放置 15 分鐘，然後，以 60°C 加熱 24 小時而進行熱聚合。所得到之正極層厚度為 80 μm 。

[負極層之製作]

與正極層相同做法，而製作負極層。所得到之負極層的厚度為 85 μm 。

[電池之組裝]

貼合如此所得到之正極層、固體電解質與負極層，再於 2 片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電池。

(比較例 7)

[正極及負極之製作]

與實施例 10 相同做法，而得到正極及負極。

[固體電解質層(鋰離子傳導性凝膠)之製作]

以重量比為 93:7 之方式，調製與實施例 11 相同做法所調製成之有機電解液、與、於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體。於此混合溶液中，進一步，以作為光聚合起始劑之 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物為 0.2 重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。於所得到之前

五、發明說明 (41)

驅體溶液中浸漬厚 $25\ \mu\text{m}$ 之不織布，於減壓下放置 15 分鐘。取出不織布，以 $200\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 之強度照射紫外線 5 秒，製作凝膠狀之固體電解質。

[正極層之製作]

在減壓下放置正極 5 分鐘，注入上述所調製之前驅體溶液，進一步，放置 15 分鐘，然後，以 $200\ \text{mW}/\text{cm}^2$ 之強度照射紫外線 5 秒鐘。所得到之正極層厚度為 $80\ \mu\text{m}$ 。

[負極層之製作]

與正極層相同做法，而製作負極層。所得到之負極層的厚度為 $85\ \mu\text{m}$ 。

[電池之組裝]

貼合如此所得到之正極層、固體電解質與負極層，再於 2 片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電池。

(比較例 8)

[正極及負極之製作]

與實施例 10 相同做法，而得到正極及負極。

[固體電解質層(鋰離子傳導性凝膠)之製作]

以重量比為 93:7 之方式，調製與實施例 11 相同做法所調製成之有機電解液、與、於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體。於此混合溶液中，得到前驅體溶液。將所得到之前驅體溶液澆注於面積 $12.25\ \text{cm}^2$ 之玻璃板，塞入厚 $50\ \mu\text{m}$ 之間隙子，於其上載置玻璃基板而固定。然

五、發明說明 (42)

後，於惰性氣體中，照射加速電壓250 kV、電子束8 Mrad之電子束。所得到之固體電解質的厚度為50 μm 。

[正極層之製作]

在減壓下放置正極5分鐘，注入上述所調製之前驅體溶液，進一步，放置15分鐘，然後，於惰性氣體中，照射加速電壓250 kV、電子束8 Mrad之電子束。所得到之正極層厚度為80 μm 。

[負極層之製作]

與正極層相同做法，而製作負極層。所得到之負極層的厚度為85 μm 。

[電池之組裝]

貼合如此所得到之正極層、固體電解質與負極層，再於2片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電池。

(比較例9)

[正極及負極之製作]

與實施例10相同做法，而得到正極及負極。

[固體電解質層(鋰離子傳導性凝膠)之製作]

以重量比為93:7之方式，調製與實施例11相同做法所調製成之有機電解液、與、於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體。於此混合溶液中，以作為熱聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯為0.02重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。將所得到之前驅體溶液澆注於面積

五、發明說明 (43)

12.25 cm²之玻璃板，塞入厚 50 μm 之間隙子，於其上載置玻璃基板而固定。然後，於惰性氣體中，照射加速電壓 250 kV、電子束 8 Mrad 之電子束。所得到之固體電解質的厚度為 50 μm 。

[正極層之製作]

在減壓下放置正極 5 分鐘，注入上述所調製之前驅體溶液，進一步，放置 15 分鐘，然後，於惰性氣體中，照射加速電壓 250 kV、電子束 8 Mrad 之電子束。所得到之正極層厚度為 80 μm 。

[負極層之製作]

與正極層相同做法，而製作負極層。所得到之負極層的厚度為 85 μm 。

[電池之組裝]

貼合如此所得到之正極層、固體電解質與負極層，再於 2 片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電池。電池製作後，以 60°C 加熱 24 小時而進行熱聚合。

(比較例 10)

[正極及負極之製作]

與實施例 10 相同做法，而得到正極及負極。

[固體電解質層(鋰離子傳導性凝膠)之製作]

首先，於 EC 及 GBL 之混合溶劑(EC 含有率 35 體積%)中，以 LiPF_6 為 13 重量%之方式進行溶解，調製有機電解液。以重量比為 93:7 之方式，調製其有機電解液、與、於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙

五、發明說明 (44)

烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體。於此混合溶液中，進一步，以作為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物0.2重量%、作為熱聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯為0.02重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。於所得到之前驅體溶液澆注於面積 12.25 cm^2 之玻璃板，塞入厚 $50\text{ }\mu\text{m}$ 之間隙子，於其上載置玻璃基板而固定。首先，以 7 mW/cm^2 之強度照射紫外線180秒鐘。所得到之固體電解質的厚度為 $50\text{ }\mu\text{m}$ 。

[正極層之製作]

在減壓下放置正極5分鐘，注入上述所調製之前驅體溶液，進一步，放置15分鐘，然後，以 7 mW/cm^2 之強度照射紫外線180秒鐘。所得到之正極層厚度為 $80\text{ }\mu\text{m}$ 。

[負極層之製作]

與正極層相同做法，而製作負極層。所得到之負極層的厚度為 $85\text{ }\mu\text{m}$ 。

[電池之組裝]

貼合如此所得到之正極層、固體電解質與負極層，再於2片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電池。電池製作後，以 110°C 加熱1小時而進行熱聚合。

分別製作實施例11及比較例6-10之電池各50個，進行短路檢查。

比較例6之電池的短路數係50個中有2個，但其他之電池的短路數係全部50個中為0個。從此結果可知，使用熱聚合起始劑進行熱聚合之凝膠狀固體電解質的電池，係於

五、發明說明 (45)

組裝時有可能發生短路。

以定電流 2.3 mA 使實施例 11 及比較例 6~10 之電池充電至電池電壓 4.1 V，到達 4.1 V 後，以定電壓充電 12 小時。分別以定電流 2.3 mA、5 mA、10 mA、20 mA 放電各電池至電池電壓 2.75 V。

使各電池之充放電試驗結果(電流值與放電容量之關係)表示於圖 4 中。

從此試驗結果可知，以紫外線照射與熱之 2 種聚合方法使成為固體電解質之前驅體的聚合性單體在本發明之溫度範圍硬化，可得到一種充放電池特性優異的鋰聚合物二次電池。

(實施例 12~14)

於電池製作後之加熱進行熱聚合的熱處理條件分別為 80℃ 下 6 小時、90℃ 下 2 小時、及 100℃ 下 1 小時，除此之外，其餘與實施例 11 相同做法，而製作實施例 6~8 之薄片狀電池。

(比較例 11)

於電池製作後之加熱進行熱聚合的熱處理條件為 110℃ 下 0.5 小時，除此之外，其餘與實施例 11 相同做法，而製作比較例 11 之薄片狀電池。

以定電流 2.3 mA 使實施例 11~14 及比較例 11 之電池充電至電池電壓 4.1 V，到達 4.1 V 後，以定電壓充電 12 小時。以定電流 2.3 mA 放電各電池至電池電壓 2.75 V。

使各電池之循環特性(循環數與放電容量之關係)表示於

五、發明說明 (46)

圖5中。

從此試驗結果可知，以加熱進行熱處理之熱處理條件，形成至100℃之溫度，可得到一種循環特性優異的鋰聚合物二次電池。

(實施例15)

[正極及負極之製作]

與實施例10相同做法，而得到正極及負極。

[固體電解質層(鋰離子傳導性凝膠)之製作]

首先，於EC及GBL之混合溶劑(EC含有率35體積%)中，以LiBF₄為1M之方式進行溶解，調製有機電解液。以重量比為93:7之方式，調製此有機電解液、與、於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體。於此混合溶液中，進一步，以作為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物0.1重量%、作為熱聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯為0.01重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。於所得到之前驅體溶液中浸漬厚25 μm之不織布，於減壓下放置15分鐘。取出不織布，以200 mW/cm²之強度照射紫外線5秒鐘。製作凝膠狀之固體電解質層。

[正極層之製作]

在減壓下放置正極5分鐘，注入上述所調製之前驅體溶液，進一步，放置15分鐘，然後，以200 mW/cm²之強度照射紫外線5秒鐘。所得到之正極層厚度為80 μm。

[負極層之製作]

五、發明說明 (47)

與正極層相同做法，而製作負極層。所得之負極層的厚度為 $85\ \mu\text{m}$ 。

[電池之組裝]

貼合如此所得之正極層、固體電解質與負極層，再於2片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電池。電池製作後，以 60°C 加熱72小時而進行熱聚合。

(實施例16~19)

除分別使用(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基膦氧化物、1-氫氧基-環己基-苯基酮、2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯作為光聚合起始劑以外，其餘與實施例15相同做法，而製作實施例16~19之薄片狀電池。

以定電流 $2.3\ \text{mA}$ 使實施例15~19之電池充電至電池電壓 $4.1\ \text{V}$ ，到達 $4.1\ \text{V}$ 後，以定電壓充電12小時。以定電流 $2.3\ \text{mA}$ 放電各電池至電池電壓 $2.75\ \text{V}$ 。

使各電池之循環特性(循環數與放電容量之關係)表示於圖6中。

從此試驗結果可知，就充放電特性而言，2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物(實施例15)、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(實施例16)、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基膦氧化物(實施例17)尤宜作為光聚合起始劑。

(實施例20)

[正極及負極之製作]

五、發明說明 (48)

與實施例10相同做法，而得到正極及負極。

[固體電解質層(鋰離子傳導性凝膠)之製作]

首先，於EC及GBL之混合溶劑(EC含有率35體積%)中，以 LiPF_6 為1M之方式進行溶解，調製有機電解液。以重量比為93:7之方式，調製此有機電解液、與、於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體。於此混合溶液中，進一步，以作為光聚合起始劑之雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物為0.1重量%、作為熱聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯為0.01重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。於所得到之前驅體溶液中浸漬厚 $25\text{ }\mu\text{m}$ 之不織布，於減壓下放置15分鐘。取出不織布，以 200 mW/cm^2 之強度照射紫外線5秒鐘。製作凝膠狀之固體電解質層。

[正極層之製作]

在減壓下放置正極5分鐘，注入上述所調製之前驅體溶液，進一步，放置15分鐘，然後，以 200 mW/cm^2 之強度照射紫外線5秒鐘。所得到之正極層厚度為 $80\text{ }\mu\text{m}$ 。

[負極層之製作]

與正極層相同做法，而製作負極層。所得到之負極層的厚度為 $85\text{ }\mu\text{m}$ 。

[電池之組裝]

貼合如此所得到之正極層、固體電解質與負極層，再於2片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電

五、發明說明 (49)

池。電池製作後，以60℃加熱72小時而進行熱聚合。

(實施例21~23)

除分別m-甲苯醯基苯甲醯基過氧化物、3,5,5-三甲基己醯基過氧化物、過氧化三甲基乙酸第三己酯作為熱聚合起始劑以外，其餘與實施例20相同做法，而製作實施例21~23之薄片狀電池。

以定電流2.3 mA使實施例20~23之電池充電至電池電壓4.1 V，到達4.1 V後，以定電壓充電12小時。以定電流2.3 mA放電各電池至電池電壓2.75 V。

使各電池之循環特性(循環數與放電容量之關係)表示於圖7中。

從此試驗結果可知，就充放電特性而言，過氧化新癸酸第三丁酯(實施例20)、m-甲苯醯基苯甲醯基過氧化物(實施例21)、3,5,5-三甲基己醯基過氧化物(實施例22)尤宜作為聚合起始劑。

(實施例24)

[正極及負極之製作]

與實施例10相同做法，而得到正極及負極。

[固體電解質層(鋰離子傳導性凝膠)之製作]

首先，於EC及GBL之混合溶劑(EC含有率35體積%)中，以LiPF₆為1M之方式進行溶解，調製有機電解液。以重量比為93:7之方式，調製此有機電解液、與、於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體。於此混合溶液

五、發明說明 (50)

中，進一步，以作為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物為0.2重量%、作為熱聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯為0.02重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。於所得到之前驅體溶液中浸漬厚25 μm 之不織布，於減壓下放置15分鐘。取出不織布，以200 mW/cm^2 之強度照射紫外線5秒鐘。製作凝膠狀之固體電解質層。

[正極層之製作]

在減壓下放置正極5分鐘，注入上述所調製之前驅體溶液，進一步，放置15分鐘，然後，以200 mW/cm^2 之強度照射紫外線5秒鐘。所得到之正極層厚度為80 μm 。

[負極層之製作]

在減壓下放置正極5分鐘，注入上述所調製之前驅體溶液中已加入3 wt%之碳酸乙烯酯的溶液，進一步，放置15分鐘，然後，以200 mW/cm^2 之強度照射紫外線5秒鐘。所得到之負極層的厚度為85 μm 。

[電池之組裝]

貼合如此所得到之正極層、固體電解質與負極層，再於2片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電池。電池製作後，以60°C加熱24小時而進行熱聚合。

以定電流2.3 mA使實施例11、24之電池充電至電池電壓4.1 V，到達4.1 V後，以定電壓充電12小時。分別以定電流2.3 mA、5 mA、10 mA、20 mA放電各電池至電池電壓2.75 V。

五、發明說明 (51)

使各電池之充放電試驗結果(電流值與放電容量之關係)表示於圖8中。

從此試驗結果可知，正極層所含有之固體電解質與負極層所含有之固體電解質乃由不同組成所構成的鋰聚合物二次電池(實施例24)，係比由相同組成所構成的鋰聚合物二次電池(實施例11)，還具有優異之電池特性。

(實施例25)

[正極及負極之製作]

與實施例10相同做法，而得到正極及負極。

[固體電解質層(鋰離子傳導性凝膠)之製作]

首先，於EC及GBL之混合溶劑(EC含有率35體積%)中，以 LiPF_6 為1M之方式進行溶解，調製有機電解液。以重量比為93:7之方式，調製此有機電解液、與、於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體。於此混合溶液中，進一步，以作為光聚合起始劑之2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物為0.2重量%、作為熱聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯為0.02重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。於所得到之前驅體溶液中浸漬厚25 μm 之不織布，於減壓下放置15分鐘。

[正極層之製作]

在減壓下放置正極5分鐘，注入上述所調製之前驅體溶液，進一步，放置15分鐘，然後，使上述已準備之含浸前驅體溶液的不織布載置於正極而固定，以200 mW/cm^2 之

五、發明說明 (52)

強度照射紫外線5秒鐘。所得到之合併正極層與固體電解質層之厚度為105 μm 。

[負極層之製作]

於EC及GBL之混合溶劑(EC含有率35體積%)中，以 LiPF_6 為1M之方式進行溶解，調製有機電解液。以重量比為93:7之方式，調製此有機電解液、與、於含有一成為固體電解質之前驅體的聚合性單體即聚環氧乙烷與聚環氧丙烷之共聚合體的二丙烯酸酯單體。於此混合溶液中，進一步，以作為熱聚合起始劑之過氧化新癸酸第三丁酯為0.02重量%之方式進行溶解，得到前驅體溶液。

在減壓下放置負極5分鐘，注入上述所調製之前驅體溶液，進一步，放置15分鐘。

[電池之組裝]

貼合如此所得到之正極層、固體電解質與負極層，再於2片之鋁積層樹脂膜之間挾住。藉熱融接以製作薄片狀電池。電池製作後，以60°C加熱24小時而進行熱聚合。

以定電流2.3 mA使實施例11、25之電池充電至電池電壓4.1 V，到達4.1 V後，以定電壓充電12小時。分別以定電流2.3 mA放電各電池至電池電壓2.75 V。

使各電池之循環特性(循環數與放電容量之關係)表示於圖9中。

從此試驗結果可知，實施例25之電池係比實施例11之電池還具有優異電池特性。亦即，電池(實施例25)係進行第一次之聚合反應(光聚合)，即，包括：已注入著添加

五、發明說明 (53)

有光聚合起始劑及熱聚合起始劑之前驅體溶液的正極、負極任一者之電極、與、含浸著前述前驅體溶液之成為固體電解質層的不織布；以及，進行第二次之聚合反應(熱聚合)，即，包括：前者、與、已注入著只添加有熱聚合起始劑(未加入光聚合起始劑)之前驅體溶液的再另一電極。而電池(實施例11)係於兩者之電極與固體電解質層中，使用已添加光聚合起始劑及熱聚合起始劑之兩者的前驅體溶液，再以第一次光聚合、第二次熱聚合進行製作。電池(實施例25)係比電池(實施例11)還具有優異之電池特性。此係若依據實施例25之聚合方法，因提高正極層/固體電解質/負極層之各界面的密著性，故可提昇負荷特性。

(實施例26)

[正極及負極之製作]

於負極活性物質，使用一種以X線廣角繞射法測出之(d_{002}) = 0.336 nm、(L_c) = 100 nm、(L_a) = 97 nm、且以BET法測出之比表面積為2 m²/g、平均粒徑10 μm之表面非晶質石墨，除此之外，與實施例10相同做法，而得到正極及負極。

[電池之組裝]

與實施例15相同做法，而製作凝膠狀固體電解質、正極層、與負極層，再合併此等而製作電池。電池製作後，以60°C加熱72小時進行熱聚合。

以定電流2.3 mA使實施例15、26之電池充電至電池電

五、發明說明 (54)

壓 4.1 V，到達 4.1 V 後，以定電壓充電 12 小時。分別以定電流 2.3 mA 放電各電池至電池電壓 2.75 V。

使各電池之循環特性(循環數與放電容量之關係)表示於圖 10 中。

從此試驗結果可知，藉由使用一種石墨粒子之表面附著非晶質碳的表面非晶質石墨作為負極活性物質，可改善循環特性。認為此係藉由表面非晶質石墨之使用可抑制與固體電解質之副反應。

以上，雖具體說明本發明，但，本發明不限於此等，可依特定之目的而適當組合。

若依本發明，可減少複合電極內部中成為固體電解質之未反應單體及未反應之聚合起始劑，同時並提高正極層/固體電解質層/負極層之各界面的密著性，故可提供優異之電池特性及高負荷特性、尤其具有卓越之循環特性且電池特性優之鋰聚合物二次電池。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 鋰聚合物二次電池及其製造方法）

本發明係提供一種鋰聚合物二次電池，其係於正極與負極之間具有固體電解質，且包含多孔質材料、有機電解液及高分子，而該多孔質材料為一種固體電解質與正極或負極一體化所形成且光透過率為50%以上者。

日文發明摘要（發明之名稱： リチウムポリマー二次電池およびその製造方法）

本発明は、正極と負極との間に固体電解質を有するリチウムポリマー二次電池であって、固体電解質が、正極または負極と一体化して形成され、かつ光透過率が50%以上である多孔質材料、有機電解液および高分子とからなるリチウムポリマー二次電池を提供する。

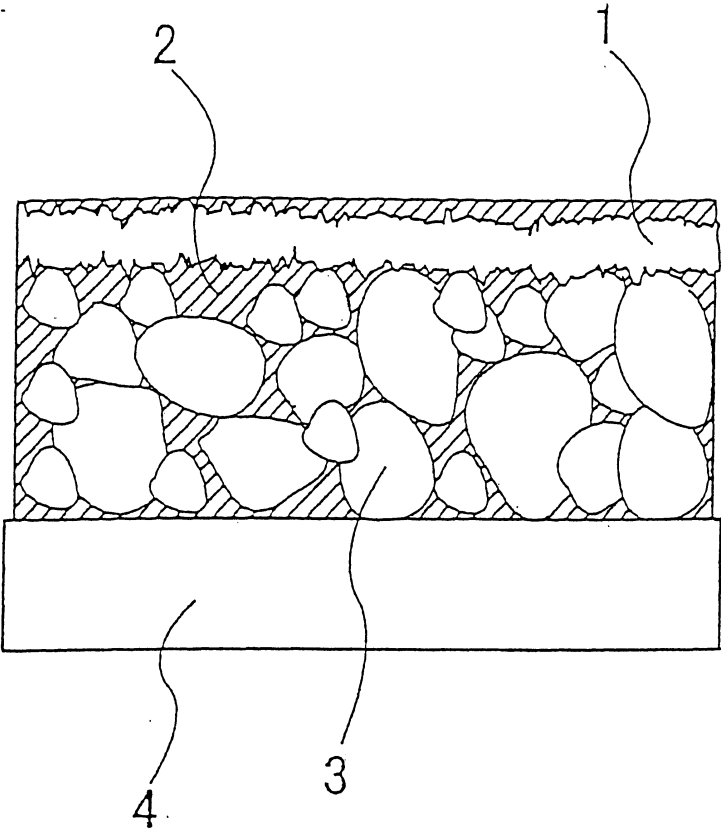


圖 1

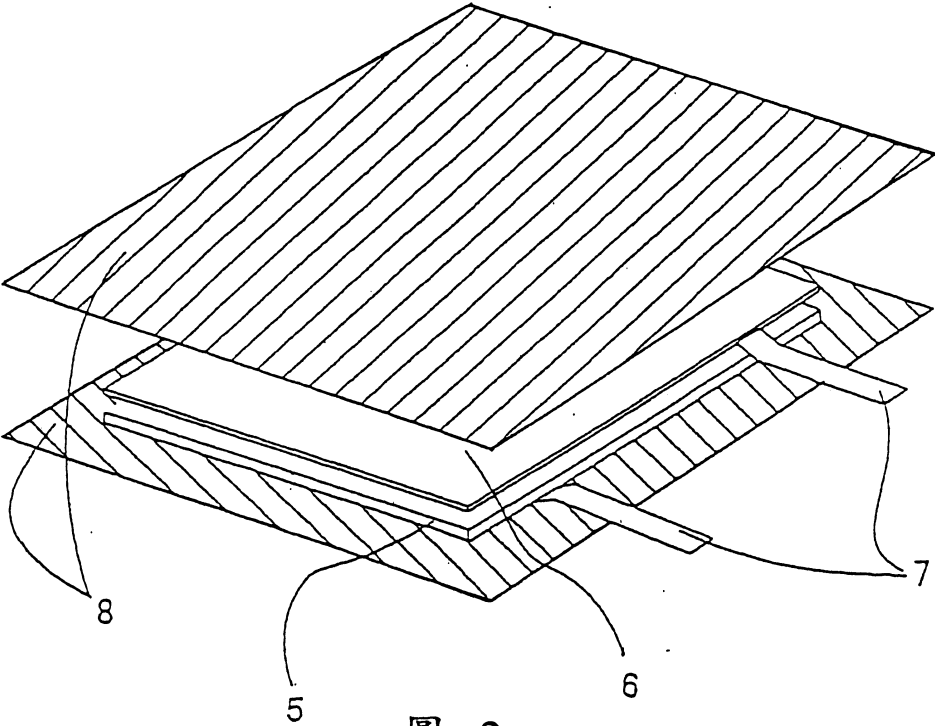
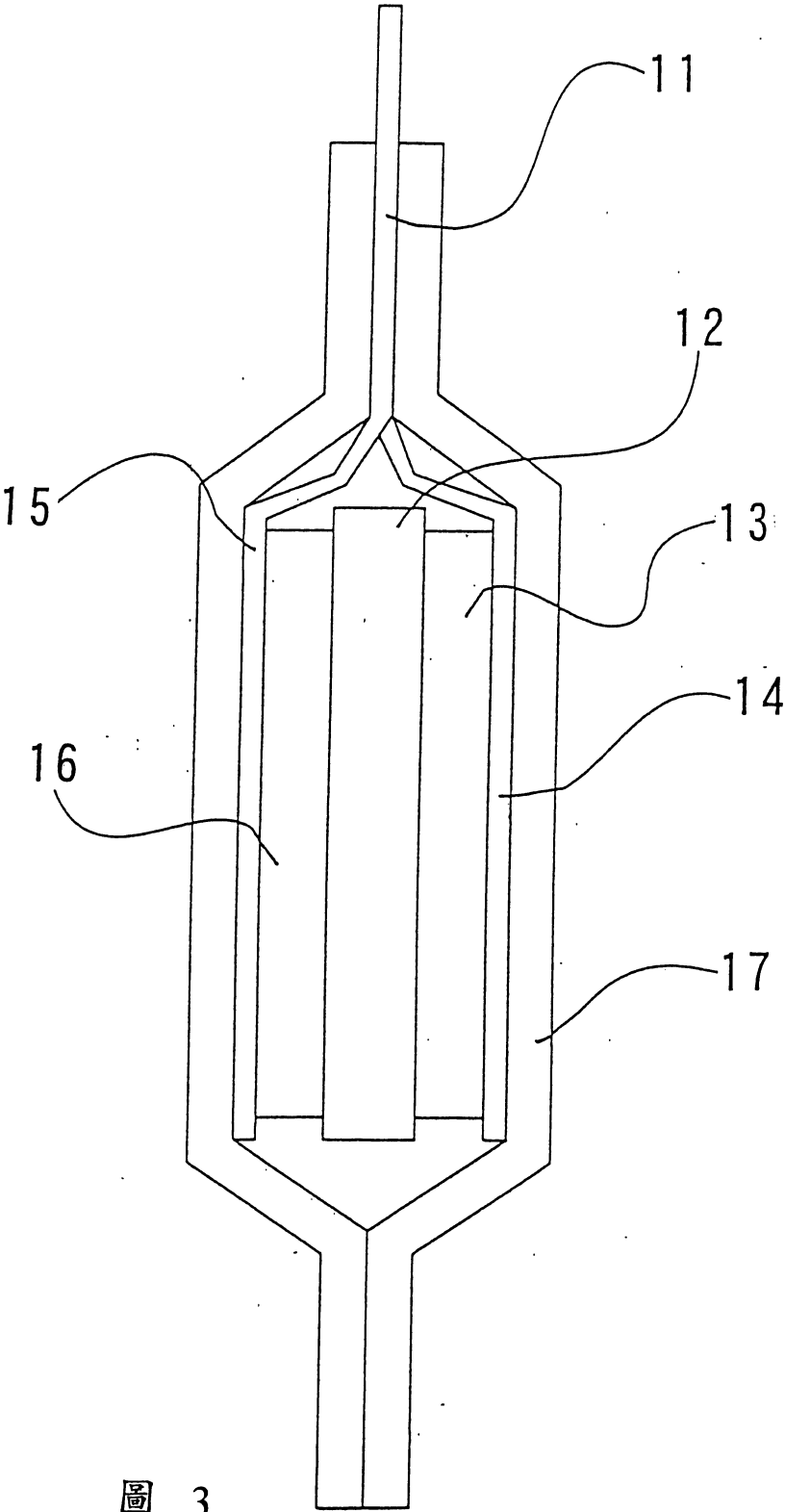


圖 2



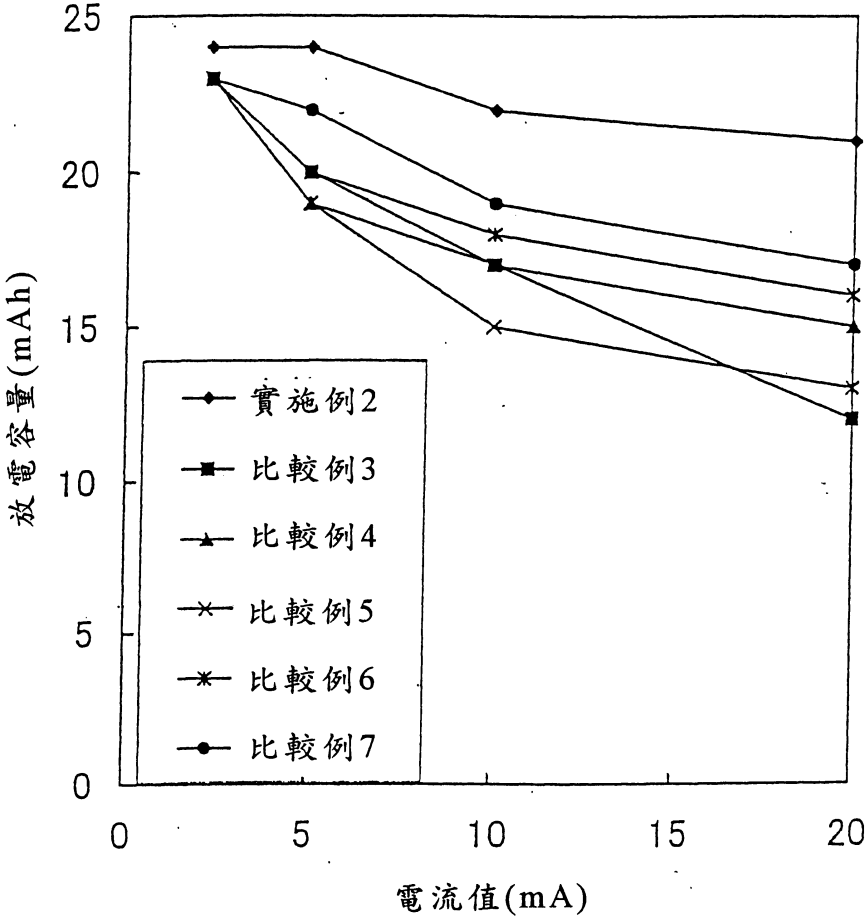


圖 4

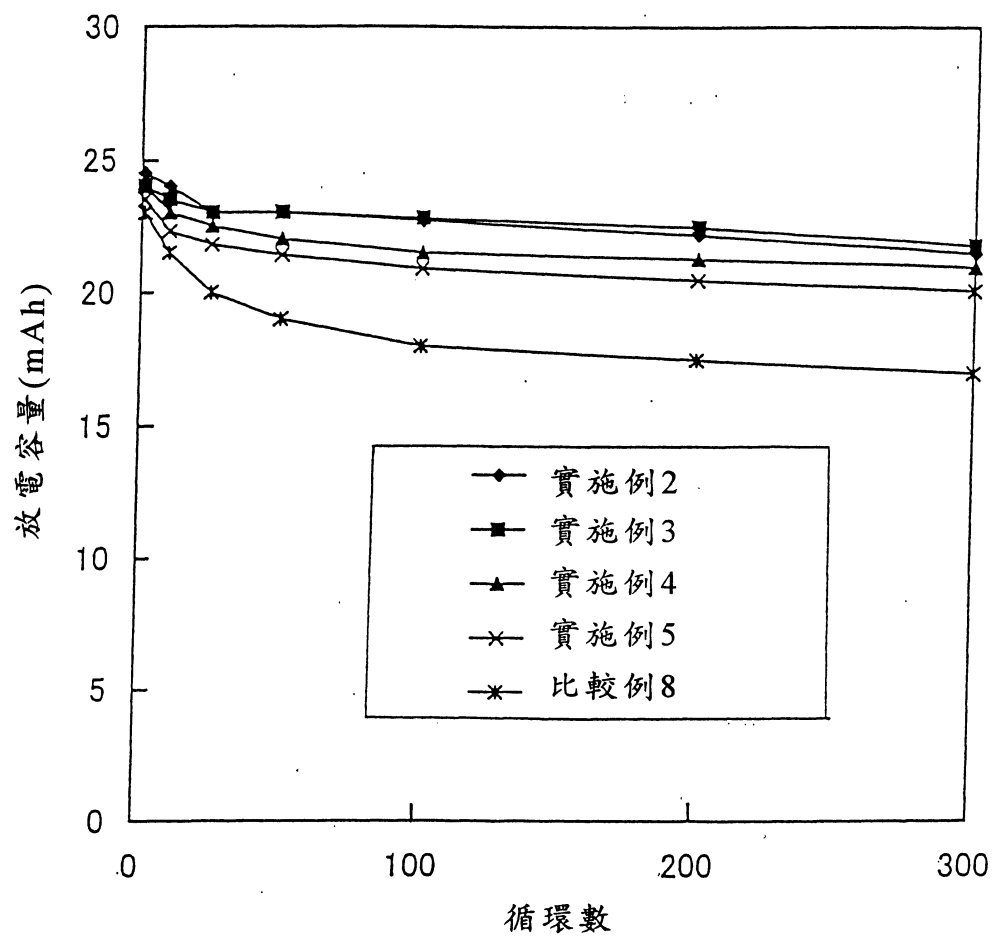


圖 5

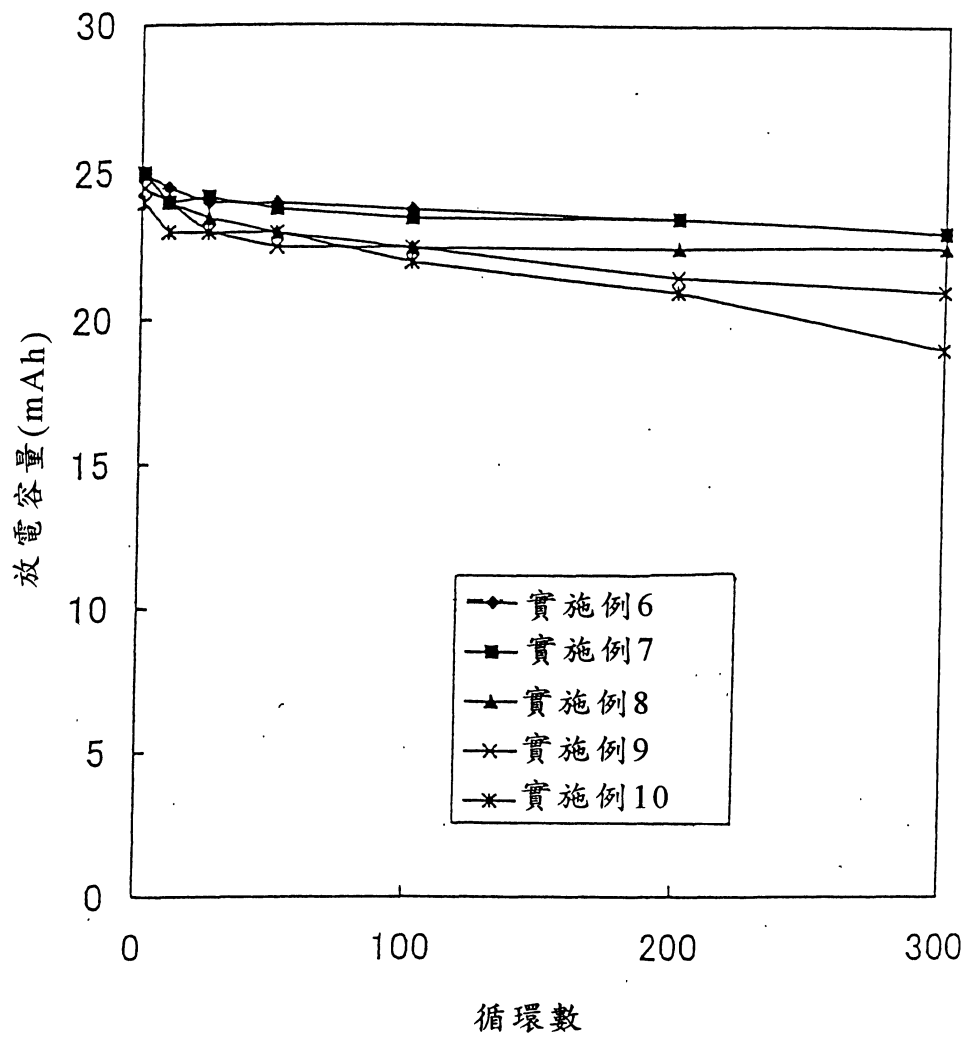


圖 6

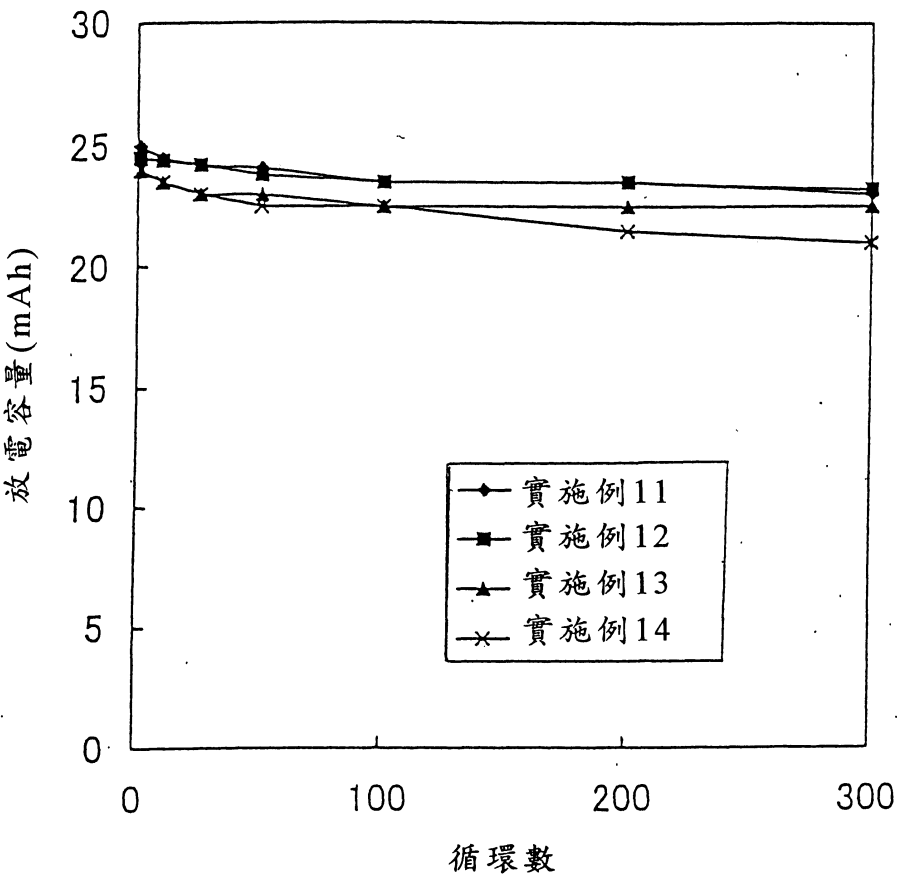


圖 7

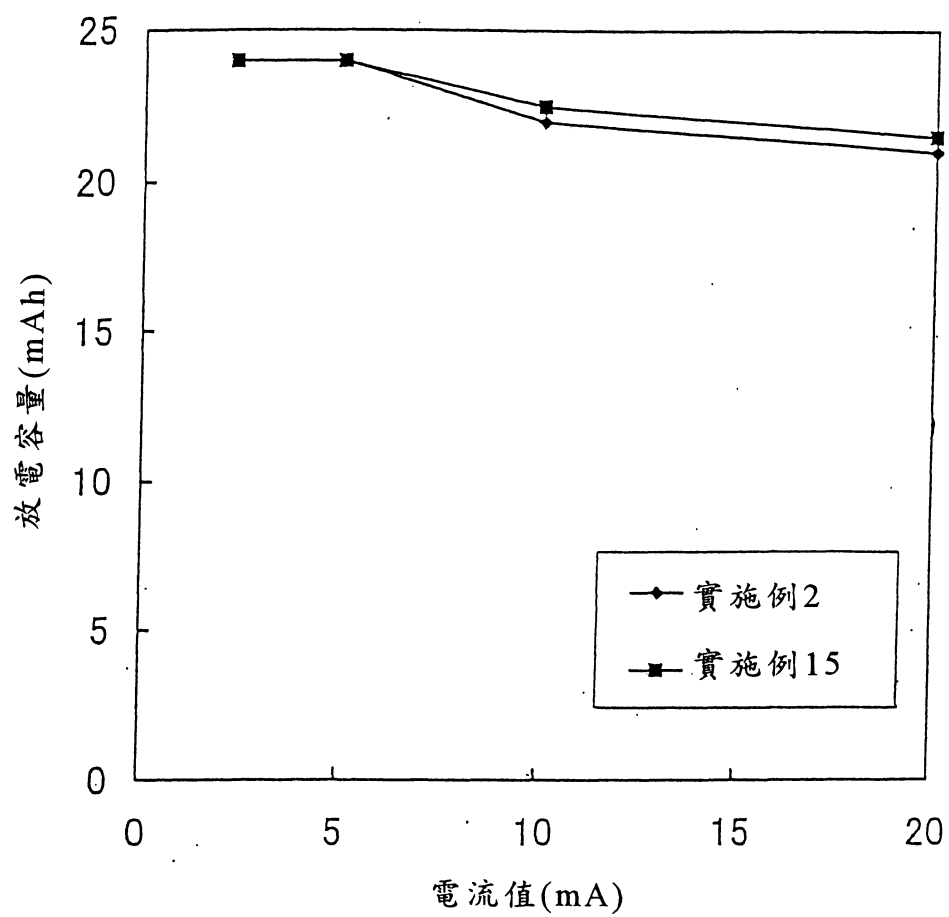


圖 8

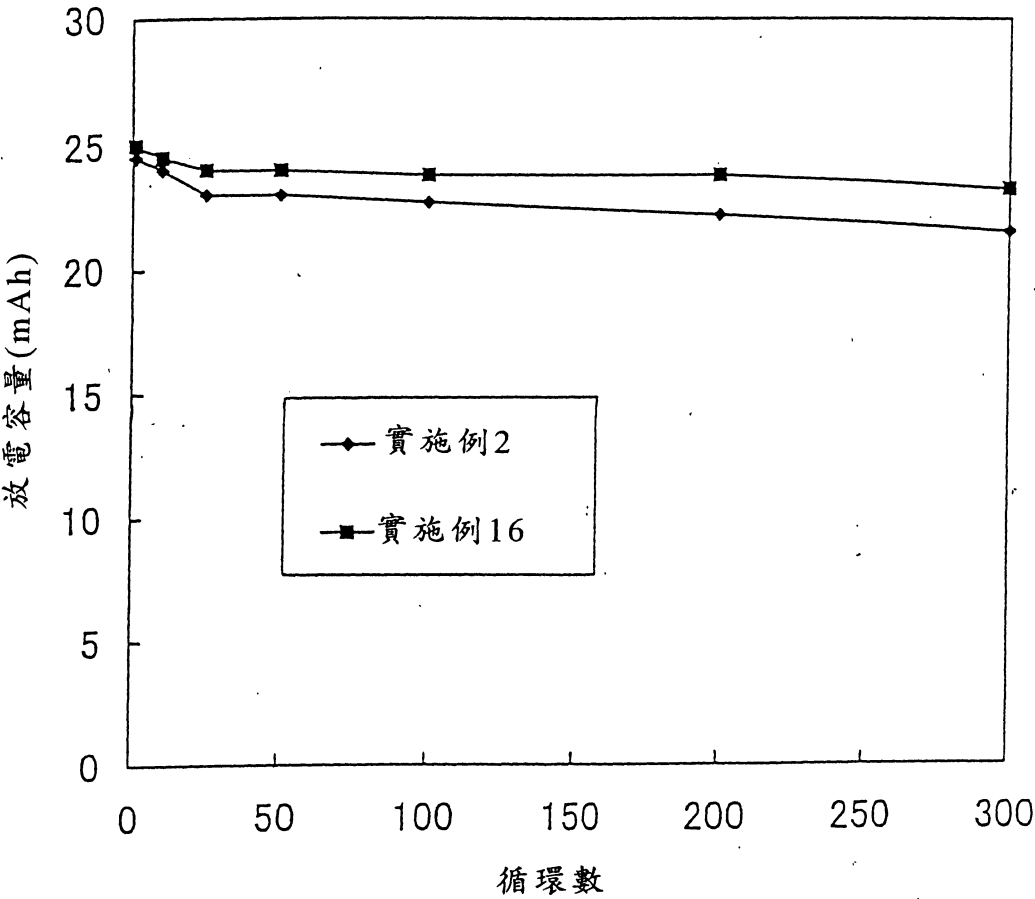


圖 9

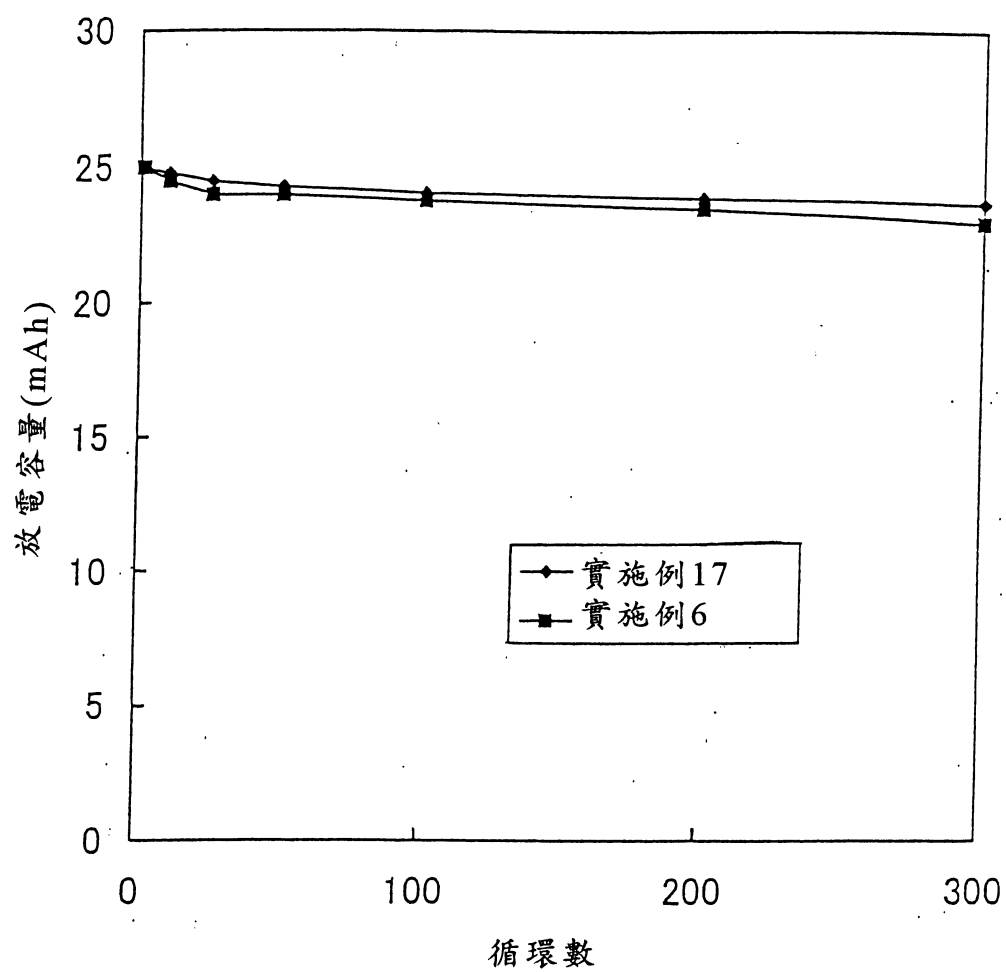


圖 10

六、申請專利範圍

1. 一種鋰聚合物二次電池，係於正極與負極之間具有固體電解質，其包含多孔質材料、有機電解液及高分子，而該多孔質材料係由固體電解質與正極或負極一體化所形成且光透過率為50%以上者。
2. 根據申請專利範圍第1項之鋰聚合物二次電池，其中多孔質材料係於表面具有1~5 μm 之凹凸。
3. 根據申請專利範圍第1項之鋰聚合物二次電池，其中多孔質材料具有5~100 μm 之厚度。
4. 根據申請專利範圍第1項之鋰聚合物二次電池，其中多孔質材料為不織布。
5. 根據申請專利範圍第4項之鋰聚合物二次電池，其中不織布乃由聚酯系聚合物所構成。
6. 根據申請專利範圍第1項之鋰聚合物二次電池，其中負極乃含有碳材料，而該碳材料係於石墨粒子表面附著非晶質碳作為負極活物質。
7. 一種鋰聚合物二次電池，係於正極與負極之間介入有被光透過率為50%以上之多孔質材料所支持的固體電解質層，其係在所成型之正極材料與負極材料的至少一種電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，含浸同一或相異組成且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、光聚合起始劑及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，使多孔質材料與正極材料或負極材料一體化，而在30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚合，在其階段以正極材料或負極材料之間介入固

六、申請專利範圍

體電解質之方式，貼合正極材料或負極材料，然後，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合而成。

8. 根據申請專利範圍第7項之鋰聚合物二次電池，其中負極乃含有碳材料，而該碳材料係於石墨粒子表面附著非晶質碳作為負極活物質。
9. 一種鋰聚合物二次電池，係於正極與負極之間介有被光透過率為50%以上之多孔質材料所支持的固體電解質層，其係在所成型之正極材料與負極材料的任何一者之電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，含浸同一或相異組成且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、光聚合起始劑及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，而於另一者之電極材料中，含浸一種至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，使一者之電極材料與多孔質材料貼合，然後，在30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚合，在其階段以正極材料或負極材料之間介入固體電解質之方式，進一步貼合另一者之電極材料，繼而，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合而成。
10. 根據申請專利範圍第9項之鋰聚合物二次電池，其中負極乃含有碳材料，而該碳材料係於石墨粒子表面附著非晶質碳作為負極活物質。
11. 一種鋰聚合物二次電池之製造方法，係於正極與負極

六、申請專利範圍

之間介入被多孔質材料所支持的固體電解質層，其係在所成型之正極材料與負極材料的至少一種電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，含浸同一或相異組成且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、光聚合起始劑及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，而在30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次之聚合，在其階段於正極材料或負極材料之間介入固體電解質而貼合，然後，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合。

12. 根據申請專利範圍第11項之鋰聚合物二次電池之製造方法，其中混合前驅體溶液含有有機溶劑。
13. 根據申請專利範圍第11項之鋰聚合物二次電池之製造方法，其中光聚合起始劑為2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物或雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基膦氧化物。
14. 根據申請專利範圍第11項之鋰聚合物二次電池之製造方法，其中光為紫外線。
15. 根據申請專利範圍第11項之鋰聚合物二次電池之製造方法，其中熱聚合起始劑為過氧化新癸酸第三丁酯、間-甲苯醯基苯甲醯基過氧化物或3,5,5-三甲基己醯基過氧化物。
16. 根據申請專利範圍第11項之鋰聚合物二次電池之製造方法，其中使用相異組成之混合前驅體溶液分別含浸

六、申請專利範圍

於正極材料或負極材料。

17. 根據申請專利範圍第11項之鋰聚合物二次電池之製造方法，其中負極含有碳材料，而該碳材料係於石墨粒子表面附著非晶質碳作為負極活物質。
18. 一種鋰聚合物二次電池之製造方法，係於正極與負極之間介入被多孔質材料所支持的固體電解質層，其係在所成型之正極材料與負極材料的任何一者之電極材料及固體電解質層用之多孔質材料中，含浸同一或相異組成且至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、光聚合起始劑及熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，而於另一者之電極材料中，含浸一種至少含有聚合性聚合物、鋰鹽、熱聚合起始劑之固體電解質形成用混合前驅體溶液，使一者之電極材料與多孔質材料貼合，然後，在30~100℃之溫度範圍照射光而進行第一次聚合，在其階段以正極材料或負極材料之間介入固體電解質之方式，進一步貼合另一者之電極材料，繼而，在30~100℃之溫度範圍加熱而進行第二次之聚合。
19. 根據申請專利範圍第18項之鋰聚合物二次電池之製造方法，其中混合前驅體溶液乃含有有機溶劑。
20. 根據申請專利範圍第18項之鋰聚合物二次電池之製造方法，其光聚合起始劑為2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物或雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基膦氧化

六、申請專利範圍

物。

21. 根據申請專利範圍第18項之鋰聚合物二次電池之製造方法，其中光為紫外線。
22. 根據申請專利範圍第18項之鋰聚合物二次電池之製造方法，其中熱聚合起始劑為過氧化新癸酸第三丁酯、間-甲苯醯基苯甲醯基過氧化物或3,5,5-三甲基己醯基過氧化物。
23. 根據申請專利範圍第18項之鋰聚合物二次電池之製造方法，其中使用相異組成之混合前驅體溶液分別含浸於正極材料或負極材料。
24. 根據申請專利範圍第18項之鋰聚合物二次電池之製造方法，其中負極含有碳材料，而該碳材料係於石墨粒子表面附著非晶質碳作為負極活物質。