



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 20 870 T2** 2006.11.02

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 198 022 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 20 870.6**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 308 657.4**

(96) Europäischer Anmeldetag: **10.10.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **17.04.2002**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **21.06.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.11.2006**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 10/40** (2006.01)

H01M 2/16 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

2000310764 11.10.2000 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:

**Matsushita Electric Industrial Co., Ltd., Kadoma,
Osaka, JP**

(72) Erfinder:

**Morigaki, Kenichi, Nishinomiya-shi, Hyogo
663-8024, JP; Nanai, Norishige, Hirakata-shi,
Osaka 573-0036, JP; Shibano, Yasuyuki, Sakai-shi,
Osaka 599-8273, JP**

(74) Vertreter:

TBK-Patent, 80336 München

(54) Bezeichnung: **Lithium-Polymer Batterie und Verfahren zu deren Herstellung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

[0001] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf eine Lithiumpolymerbatterie, in der ein Gel-Elektrolyt, umfassend einen flüssigen organischen Elektrolyten und ein Wirtspolymer, das diesen festhält, als Separator zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode eingefügt ist.

[0002] Lithiumionen-Sekundärbatterien, die einen flüssigen organischen Elektrolyten beinhalten, ein Lithium-enthaltendes Komplexoxid als Aktivmasse einer positiven Elektrode und ein Kohlenstoffmaterial als Aktivmasse einer negativen Elektrode, besitzen eine hohe Spannung und eine hohe Energiedichte, und weisen ausgezeichnete Eigenschaften auf bei niedrigen Temperaturen, verglichen mit Sekundärbatterien mit einem wässrigen Elektrolyten. Diese Batterien sind auch ausgezeichnet in der Zyklusstabilität und der Sicherheit, weil sie kein Lithiummetall in der negativen Elektrode verwenden, und sie können in schneller Weise praktische Verwendung finden. Ebenso wurden Lithiumpolymerbatterien, die als Separator verwenden einen Gel-Elektrolyt, umfassend einen flüssigen organischen Elektrolyten und ein Wirtspolymer, das diesen festhält, als dünne und neuartige Batterien von geringem Gewicht erforscht.

[0003] Da der Separator von Lithiumionenbatterien zusammengesetzt ist aus Materialien, die sich nicht in schneller Weise auflösen oder anschwellen in einem flüssigen organischen Elektrolyten, verschlechtert sich die Zykleaseigenschaft der Batterien selten infolge der Reaktion des Separators mit dem Elektrolyten. Ebenso sind die Bindemittel, enthalten in der positiven Elektrode und der negativen Elektrode von Lithiumionenbatterien, nicht mit der Verschlechterung der Zykleaseigenschaft verbunden.

[0004] Allerdings, da die Lithiumpolymerbatterien einen Gel-Elektrolyten als Separator verwenden, beeinflusst die chemische Stabilität und die Reaktivität mit einem flüssigen organischen Elektrolyten eines Wirtspolymers in hohem Maße die Verschlechterung der Batterien, insbesondere bei hohen Temperaturen. Beispielsweise reagiert ein flüssiger organischer Elektrolyt unter Verwendung von Lithiumhexafluorophosphat als gelöster Stoff mit einem Wirtspolymer wie Polyethylenoxid bei hohen Temperaturen und durchtrennt eine Netzwerkstruktur, erzeugt durch das Wirtspolymer. Als Ergebnis wird der Elektrolyt unfähig, im Gel-Zustand zu verbleiben, und die Funktion des Bindens der positiven Elektrode und der negativen Elektrode wird beeinträchtigt.

[0005] Als das Wirtspolymer des Gel-Elektrolyten wurden bislang eine Verschiedenheit von Polymermaterialien vorgeschlagen. Polymermaterialien, die eine Ethylenoxidentheit enthalten (zum Beispiel offengelegt japanische Patentveröffentlichung Nr. Hei 3-171567), besitzen eine ausgezeichnete Affinität zu flüssigen organischen Elektrolyten, allerdings besitzen sie Probleme hinsichtlich der thermischen Stabilität, weil sie einen Sol/Gel-Übergang bei hohen Temperaturen verursachen und leicht oxidiert werden.

[0006] Materialien, zusammengesetzt aus Polyacrylnitril (zum Beispiel die offengelegte japanische Patentveröffentlichung Nr. Hei 4-306560) zeigen eine Unverbrennbarkeit und ergeben eine hohe Ionenleitfähigkeit. Allerdings besitzen sie eine gute Affinität zu einer limitierten Anzahl von flüssigen organischen Elektrolyten und besitzen Probleme in der thermischen Stabilität des Gels.

[0007] Polymermaterialien, die eine Vinylidenfluoridentheit enthalten (zum Beispiel US Patent Nr. 5,296,318), besitzen einen breiten Potentialbereich, in dem sie elektrochemisch stabil sind, und besitzen eine Unverbrennbarkeit, weil sie Fluor enthalten. Allerdings besitzen sie darin ein Problem, dass sie bei hoher Temperatur eine geringe Affinität zu flüssigen organischen Elektrolyten haben.

[0008] Materialien, zusammengesetzt aus Polyacrylat (zum Beispiel offengelegte japanische Patentveröffentlichung Nr. Sho 55-35420) sind ausgezeichnet im Festhalten von flüssigen organischen Elektrolyten, aber sie sind elektrochemisch instabil.

[0009] Ebenso wurden vorgeschlagen Verfahren des Copolymerisierens jedes der obigen Materialien mit anderen Monomeren, diese chemisch zu vernetzen, oder diese mit anderen Polymeren zu legieren.

[0010] Beispielsweise wurde vorgeschlagen ein Gemisch von Alkylenoxid mit einem Fluorkohlenstoff-Polymer (offengelegte japanische Patentveröffentlichung Nr. Hei 11-35765), und ein Gemisch von Polyvinylidenfluorid mit einem Copolymer, enthaltend eine Acrylateinheit, die fähig ist, mit Metallen zu binden, und eine organische Verbindung mit einer Mercaptogruppe (offengelegte japanische Patentveröffentlichung Nr. Hei 11-228902). Allerdings besteht darin ein Problem, dass ein Gel-Elektrolyt im homogenen Zustand nicht durch

Verwenden dieser Gemische erhalten werden kann.

[0011] Des weiteren wurden vorgeschlagen ein Copolymer eines Fluorolefins mit einem Kohlenwasserstoff mit einer ungesättigten Bindung (offengelegte japanische Patentveröffentlichung Nr. Hei 11-39941), und einem Copolymer, in welchem Acrylsäure gepfropft ist mit Polyvinylidenfluorid durch Bestrahlung mit γ -Strahlung (US Patent Nr. 6,037,080). Allerdings besitzen diese Copolymere eine geringe Affinität zu flüssigen organischen Elektrolyten und bilden nicht bereitwillig einen Gel-Elektrolyten.

[0012] Die offengelegte japanische Patentveröffentlichung Nr. Hei 11-53936 beschreibt einen Elektrolyten, der ein Copolymer aus Polyvinylidenfluorid und einer Acrylatverbindung ist.

[0013] Somit sind Lithiumpolymerbatterien mit einem Gel-Elektrolyten im Allgemeinen in den Lagerungseigenschaften bei hohen Temperaturen unterlegen, verglichen mit Lithiumionenbatterien, die keinen Gel-Elektrolyten besitzen. Beispielsweise, wenn Lithiumpolymerbatterien für drei Tage bei 80°C gelagert werden, könnte die erhaltene Kapazität bei einem Entladen von einer Stunde auf 80% oder weniger der Kapazität vor der Lagerung reduziert sein.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

[0014] Die vorliegende Erfindung zielt ab auf das Minimieren der oben erwähnten Probleme durch Verwenden eines speziellen Copolymers als Wirtspolymer, das eine ausgezeichnete Affinität gegenüber einem flüssigen organischen Elektrolyten besitzt, und somit herstellt einen homogenen Gel-Elektrolyten als Separator, um auf diese Weise die Stabilität des Gel-Elektrolyten bei hohen Temperaturen zu verbessern und eine hochzuverlässige Lithiumpolymerbatterie bereitzustellen, die ausgezeichnet ist in der Lagerungseigenschaft bei hohen Temperaturen.

[0015] Insbesondere bezieht sich die vorliegende Erfindung auf eine Lithiumpolymerbatterie, enthaltend: eine positive Elektrode, die umfasst ein Lithium-enthaltendes Komplexoxid; eine negative Elektrode, die umfasst ein Material, das fähig ist, ein Lithiumion zu absorbieren und desorbieren; und einen Separator, umfassend einen flüssigen organischen Elektrolyten und ein Wirtspolymer, das den organischen flüssigen Elektrolyten festhält, wobei das Wirtspolymer ein vernetztes Copolymer ist, das eine Hauptkette besitzt mit einer Vinylidenfluorideinheit, und eine Seitenkette mit einer Alkylenoxideinheit und mindestens eines von einer Acrylateinheit und einer Methacrylateinheit, wobei die Seitenkette zusammengesetzt ist aus Polyethylenglykoldiacrylat oder Polyethylenglykoldimethacrylat, wobei das Diacrylat oder Dimethacrylat besitzt ein durchschnittliches Molekulargewicht von 300 bis 1600, und wobei der Anteil der Seitenkette im Copolymer 1 bis 30 Gew.-% ist.

[0016] Mindestens eine der positiven Elektrode und der negativen Elektrode enthält vorzugsweise ein Bindemittel, das umfasst ein modifiziertes Polyvinylidenfluorid mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe.

[0017] Die positive Elektrode enthält vorzugsweise ein Bindemittel mit einem modifizierten Vinylidenfluorid-Hexafluoropropylen-Copolymer mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe.

[0018] Die negative Elektrode enthält vorzugsweise ein Bindemittel mit einem Ionomer, das mindestens eines einer Acrylateinheit und einer Methacrylateinheit enthält.

[0019] Die negative Elektrode enthält vorzugsweise ein Bindemittel, das umfasst einen partikulären Kautschuk, der enthält eine Acrylnitrileinheit, eine Styroleinheit und eine Butadieneinheit.

[0020] Die vorliegende Erfindung bezieht sich auch auf ein Verfahren zum Herstellen einer Lithiumpolymerbatterie, umfassend:

- (1) einen Schritt des Herstellens eines Elektrodenzusammenbaus durch laminatartiges Anordnen einer positiven Elektrode, die ein Lithium-enthaltendes Komplexoxid umfasst, und einer negativen Elektrode, die umfasst ein Material, das fähig ist, ein Lithiumion zu absorbieren und desorbieren, unter Einfügen eines Copolymers dazwischen, wobei das Copolymer besitzt eine Hauptkette, umfassend eine Vinylidenfluorideinheit, und eine Seitenkette, umfassend eine Alkylenoxideinheit und mindestens eines von einer Acrylateinheit und einer Methacrylateinheit, wobei die Seitenkette zusammengesetzt ist aus Polyethylenglykoldiacrylat oder Polyethylenglykoldimethacrylat, und das Diacrylat oder Dimethacrylat ein mittleres Molekulargewicht von 300 bis 1600 hat, und wobei der Anteil der Seitenkette im Copolymer 1 bis 30 Gew.-% ist;
- (2) einen Schritt des Unterbringens des vorstehend erwähnten Elektrodenzusammenbaus in einem Batteriegehäuse, und nachfolgend das Einführen eines thermischen Polymerisationsinitiators für das Copolymer

und einem flüssigen organischen Elektrolyten darin, und Verschließen des Batteriegehäuses; und
 (3) einen Schritt des Erzeugens eines Separators, umfassend einen Gel-Elektrolyten zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode durch Erwärmen der verschlossenen Batterie, um das Copolymer zu vernetzen und das vernetzte Copolymer dazu zu bringen, den organischen Elektrolyten festzuhalten.

[0021] Im obigen Verfahren wird das Wirtspolymer vernetzt durch thermische Polymerisation in Anwesenheit des flüssigen organischen Elektrolyten, um damit den flüssigen organischen Elektrolyten festzuhalten und einen Gel-Elektrolyten herzustellen, der eine enge und chemisch stabile Netzwerkstruktur mit vergrößerter Stabilität bei hohen Temperaturen besitzt, und verbesserter Widerstandsfähigkeit gegenüber Oxidation.

[0022] Als Ergebnis wird auch die Lagerungseigenschaft der Polymerbatterie bei hoher Temperatur verbessert.

[0023] Im resultierenden Gel-Elektrolyten hat das vernetzte Wirtspolymer eine ausreichende Affinität zum flüssigen organischen Elektrolyten, und der Separator haftet in enger Weise an der Oberfläche der positiven Elektrode und der negativen Elektrode an.

[0024] Während die neuen Merkmale der Erfindung insbesondere in den beigefügten Ansprüchen dargelegt sind, wird die Erfindung, sowohl bezüglich des Aufbaus als auch des Inhalts, zusammen mit anderen Aufgaben und deren Merkmalen besser verstanden anhand der folgenden ausführlichen Beschreibung in Verbindung mit den Zeichnungen.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNG

[0025] [Fig. 1](#) ist eine Querschnittansicht eines Beispiels einer Polymerbatterie der vorliegenden Erfindung.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0026] Das Wirtspolymer, verwendet in der vorliegenden Erfindung, ist ein vernetztes Copolymer mit einer verzweigten Struktur, zusammengesetzt aus einer Hauptkette oder einer Rumpfkette, und einer Seitenkette. Die Hauptkette hat eine Polyvinylidenfluoridstruktur und die Seitenkette hat eine Alkylenoxeinheit und mindestens eine einer Acrylateinheit und einer Methacrylateinheit. Da die Hauptkette eine Vinylidenfluorideinheit enthält, hat die Hauptkette eine ausgezeichnete Stabilität bei hohen Temperaturen. Dagegen, weil die Seitenkette eine Alkylenoxeinheit enthält, hat die Seitenkette eine ausgezeichnete Affinität zu einem flüssigen organischen Elektrolyten und übermittelt dem Wirtspolymer eine ausgezeichnete Gel-erzeugende Funktion.

[0027] Das Wirtspolymer wie oben hat verschiedene physikalische Eigenschaften von denen eines Gemisches eines Polyvinylidenfluorids mit einem Polyalkylenoxid mit einer Acrylateinheit oder einer Methacrylateinheit am Ende der Kette. Im obigen Wirtspolymer sind die Polyvinylidenfluoridstruktur und die Alkylenoxidstruktur homogen verteilt, verglichen mit dem obigen Gemisch. Das homogene Wirtspolymer besitzt eine extrem gute Affinität zu einem flüssigen organischen Elektrolyten und hat eine gute Festigkeit. Daher stellt es einen Gel-Elektrolyten mit einer ausgezeichneten Stabilität bei hohen Temperaturen bereit.

[0028] Das Molekulargewicht des vorstehend erwähnten Copolymers beträgt vorzugsweise etwa 100 000 bis 1 500 000.

[0029] Die Seitenkette enthält mindestens eine einer Acrylateinheit und einer Methacrylateinheit, die eine polymerisierbare Doppelbindung besitzt. Somit kann das vorstehend erwähnte Copolymer vernetzt werden, nachdem das Copolymer in einem flüssigen organischen Elektrolyten angeschwollen ist. Das vernetzte Wirtspolymer hat eine gute Stabilität bei hohen Temperaturen, eine ausgezeichnete Affinität zum flüssigen organischen Elektrolyten und eine homogene Netzwerkstruktur, und daher bekommt der Gel-Elektrolyt eine ausgezeichnete Stabilität bei hohen Temperaturen.

[0030] Die Hauptkette des vorstehend erwähnten Copolymers hat vorzugsweise eine Struktur von Polyvinylidenfluorid, einem Copolymer von Vinylidenfluorid-Hexafluoropropylen, einem Copolymer von Vinylidenfluorid-Chlortrifluorethylen, einem Copolymer von Vinylidenfluorid-Pentafluoropropylen, einem Copolymer von Vinylidenfluorid-Hexafluoropropylen-Tetrafluoroethylen und einem Copolymer von Vinylidenfluorid-perfluoromethylvinylether-tetrafluoroethylen. Das Molekulargewicht der Hauptkette beträgt vorzugsweise etwa 100 000 bis 1 000 000.

[0031] Beispiele des Alkylenoxids, das die Seitenkette des obigen Copolymers bildet, sind Ethylenoxid und Propylenoxid. Nur eine Art oder mehrere dieser Einheiten können enthalten sein in der Seitenkette. Die Seitenkette enthält vorzugsweise eine Acrylateinheit oder Methacrylateinheit am Ende der Polyalkylenoxidstruktur.

[0032] Im obigen Copolymer ist der Anteil der Seitenkette 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%.

[0033] Wenn der Anteil der Seitenkette weniger als 1 Gew.-% ist, hat das Wirtspolymer eine ungenügende Gel-erzeugende Fähigkeit, und wenn der Anteil mehr als 30 Gew.-% ist, hat das Wirtspolymer eine herabgesetzte Stabilität bei hohen Temperaturen.

[0034] Die Seitenkette ist zusammengesetzt aus Polyethylenglykoldiacrylat oder Polyethylenglykoldimethacrylat. Das mittlere Molekulargewicht des Polyalkylenglykoldiacrylats oder Polyalkylenglykoldimethacrylats beträgt 300 bis 1600. Wenn das mittlere Molekulargewicht weniger als 300 beträgt, hat das Wirtspolymer eine unzureichende Gel-erzeugende Fähigkeit, und wenn das mittlere Molekulargewicht mehr als 1600 ist, hat das Wirtspolymer eine herabgesetzte Stabilität bei hohen Temperaturen.

[0035] Das obige Copolymer kann beispielsweise erhalten werden durch Oxidieren von Polyvinylidenfluorid, um eine Sauerstoff-enthaltende Gruppe einzuführen wie eine OH-Gruppe, COOH-Gruppe und O₂-Radikalgruppe, und Reagieren einer derartigen Sauerstoff-enthaltenden Gruppe mit einem Polyalkylenglykoldiacrylat oder Polyalkylenglykoldimethacrylat.

[0036] Ein Beispiel eines Verfahrens zum Herstellen des obigen Copolymers wird beschrieben.

[0037] Zuerst wird ein Polyvinylidenfluorid (mittleres Molekulargewicht: 100 000 bis 1 000 000) aufgelöst in N-Methyl-2-Pyrrolidon (nachstehend bezeichnet als NMP) in einem Reaktionsgefäß, und Polyvinylidenfluorid wird unterzogen einer Oxidationsreaktion unter Sauerstoff-Blubbern bei 50 bis 90°C, vorzugsweise bei 70°C für 6 bis 72 Stunden, vorzugsweise für etwa 24 Stunden.

[0038] Später beschriebenes modifiziertes Polyvinylidenfluorid mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe und einem modifizierten Vinylidenfluorid-Hexafluoropropylen-Copolymer mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe, die als Elektroden-Bindemittel verwendet werden, können durch das oben erwähnte Verfahren erhalten werden.

[0039] Danach wird Polyethylenglykoldiacrylat mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 1100, zum Beispiel, hinzugefügt zu dem vorstehend erwähnten Reaktionsgefäß und 3 bis 48 Stunden zur Reaktion gebracht, vorzugsweise für etwa 12 Stunden. Die Menge des Polyethylenglykoldiacrylats, das mit dem Polyvinylidenfluorid reagiert hat, kann in einfacher Weise ausgewertet werden durch die Veränderung des Gewichts aus dem Gewicht des Polyvinylidenfluorids vor der Reaktion, bezogen auf das Gewicht des Copolymers, erhalten nach der Reaktion.

[0040] Die Reaktion des Polyethylenglykoldiacrylats mit Polyvinylidenfluorid kann durchgeführt werden im Vorhandensein einer alkalischen Substanz wie Amine, unter einer Sauerstoffatmosphäre oder unter der Bestrahlung von Elektronenstrahl nach Herstellen einer homogenen Lösung, die Polyethylenglykoldiacrylat und Polyvinylidenfluorid enthält.

[0041] Als nächstes wird ein Beispiel eines Verfahrens zum Erzeugen eines Separators, umfassend einen Gel-Elektrolyten, beschrieben.

[0042] Zuerst wird ein anorganischer Füllstoff und das vorstehend erwähnte Copolymer in NMP dispergiert, um eine Aufschlämmung herzustellen. Die verwendete Menge des anorganischen Füllstoffs ist 10 bis 100 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Copolymers, und die verwendete Menge von NMP ist 100 bis 500 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile des Copolymers.

[0043] Als anorganischer Füllstoff können verwendet werden Feinpulver von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und dergleichen, unterzogen einer hydrophoben Behandlung auf deren Oberfläche. Als nächstes wird die obige Aufschlämmung aufgebracht auf beiden Oberflächen der negativen Elektrode, und getrocknet, um Separatorschichten zu bilden, die den anorganischen Füllstoff und das Copolymer enthalten.

[0044] Diese negative Elektrode und die positive Elektrode werden laminiert mit der dazwischen eingefügten Separatorschicht, und aufgerollt, um einen Elektrodenzusammenbau herzustellen. Nach Aufnehmen des Elektrodenzusammenbaus in einem Batteriegehäuse wird ein flüssiger organischer Elektrolyt, vermischt mit 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 Gew.-% eines thermischen Polymerisationsinitiators relativ zum Gewicht des Copolymers unter reduziertem Druck in das Batteriegehäuse gegossen, und danach wird das Batteriegehäuse verschlossen. Als thermischer Polymerisationsinitiator wird 2,2'-Azobis-2,4-Dimethylvaleronitril (Handelsname: V-65, hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) oder dergleichen bevorzugt. Danach wird durch Erwärmen der verschlossenen Batterie bei 50 bis 80°C, vorzugsweise bei etwa 70°C für 15 Minuten bis 4 Stunden, vorzugsweise für etwa 1 Stunde, das Copolymer in der Separatorschicht vernetzt, und der Separator, umfassend einen Gel-Elektrolyten, wird in der Batterie erzeugt.

[0045] Die positive Elektrode und die negative Elektrode enthalten eine Aktivmasse und ein Bindemittel. Als die Aktivmasse der positiven Elektrode werden beispielsweise verwendet Lithium-enthaltende Komplexoxide wie LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiMnO_2 und LiV_3O_8 . Als Aktivmasse der negativen Elektrode, Kohlenstoffmaterialien wie natürlicher Graphit, künstlicher Graphit und graphitisierter Kohlenstofffasern; Legierungen und Oxide, umfassend Si, Sn, Al, B, Ge, P, Pb und dergleichen; und Nitride wie Li_3N , $\text{Ni}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$.

[0046] Der flüssige organische Elektrolyt, der den Gel-Elektrolyten bildet, wird hergestellt durch Auflösen eines löslichen Stoffes in einem organischen Lösungsmittel. Als der lösliche Stoff werden LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ und dergleichen verwendet. Als das organische Lösungsmittel werden verwendet zyklische oder lineare Carbonate wie Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Butylencarbonat, Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Ethylmethylcarbonat, Methylpropylcarbonat und Ethylpropylcarbonat, und zyklische oder lineare Ester wie γ -Butyrolacton und Ethylpropionat. Die löslichen Stoffe und die organischen Lösungsmittel können verwendet werden allein oder in Kombination von zweien oder mehreren.

[0047] In der Polymerbatterie bewegen sich durch das Laden und Entladen im Lösungsmittel gelöste Lithiumionen zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode. Wenn ein Material, das in einfacher Weise im flüssigen organischen Elektrolyten anschwillt, als Bindemittel verwendet wird, bewegt sich das organische Lösungsmittel in die Elektroden zusammen mit der Bewegung der Lithiumionen, um somit die Elektrodenplatten anzuschwellen. Insbesondere in der negativen Elektrode schwillt die Elektrodenplatte in hohem Maße an infolge des organischen Lösungsmittels, das sich zum Zeitpunkt des Aufladens bewegt, was zu einem Verursachen des Bruchs des elektronisch leitfähigen Netzwerks in der Elektrodenplatte führt und zu einer Freisetzung der Aktivmassenpartikel. Daher wird als Bindemittel, enthalten in der positiven Elektrode oder der negativen Elektrode, eines bevorzugt, das nicht im organischen Lösungsmittel anschwillt, eine gute Fähigkeit besitzt, die Aktivmassen anzubinden, und ausgezeichnet ist in der Bindungseigenschaft mit Metallstromkollektoren und in der Affinität zum Separator, umfassend den Gel-Elektrolyten.

[0048] Gewöhnlich wurde Polyvinylidenfluorid oder dergleichen in vielen Fällen als Bindemittel verwendet. In der Struktur des Polyvinylidenfluorids, da Fluor und Wasserstoff abwechselnd angeordnet sind und jede Monomereinheit polarisiert ist, ist bekannt, dass Dipol-Dipol-Wechselwirkung im Inneren des Moleküls und zwischen den Molekülen stattfindet. Allerdings, da Polyvinylidenfluorid Fluor enthält, hat Polyvinylidenfluorid eine geringe Oberflächenenergie und es wird nicht erwartet, dass dies einen hohen chemischen bindenden Effekt aufweist.

[0049] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise verwendet ein modifiziertes Polyvinylidenfluorid mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe und mit einem Molekulargewicht von 100 000 bis 1 000 000, und ein modifiziertes Vinylidenfluorid-Hexafluoropropylen-Copolymer mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe und mit einem Molekulargewicht von 100 000 bis 1 000 000. Diese Polymere werden bereitgestellt mit einer chemisch bindenden Funktion durch Einführen einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe wie einer Hydroxygruppe, Carbonylgruppe und Carboxygruppe in das Polyvinylidenfluorid und einem Copolymer von Vinylidenfluorid-Hexafluoropropylen. Wenn diese Bindemittel verwendet werden, kann die Bindungskraft zwischen dem Metallstromkollektor und dem Elektrodengemisch und zwischen der positiven Elektrode und dem Separator, und die Bindungskraft zwischen den Partikeln im Elektrodengemisch erhöht werden durch die Wirkung der Sauerstoff-enthaltenden Gruppe. Die Sauerstoff-enthaltende Gruppe arbeitet in effizienter Weise, wenn das Verhältnis der eingeführten Sauerstoff-enthaltenden Gruppe etwa 0,1 bis 2 Gew.-% zum Gewicht des Polymers, vor Modifizierung, beträgt.

[0050] Die Sauerstoff-enthaltende Gruppe kann eingeführt werden in Polyvinylidenfluorid oder ein Copolymer von Vinylidenfluorid-Hexafluoropropylen durch die Oxidationsreaktion, die die obenstehend erwähnte Flußsäure-Reaktion in NMP begleitet. Diese Oxidationsreaktion wird beschleunigt durch das Vorhandensein alkali-

scher Substanzen wie Lithiumhydroxid und Amine. Ein modifiziertes Polyvinylidenfluorid mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe und ein modifiziertes Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymer mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe sind erhältlich von zahlreichen Herstellern. Als kommerziell erhältliche Materialien können erwähnt werden MKB Polymer, hergestellt von Atofina Chemicals (früher Elf Atochem), #9130, hergestellt von Kureha Chemical Industry, und dergleichen.

[0051] Das Lithium-enthaltende Komplexoxid in der positiven Elektrode ist leicht mit alkalischen Verunreinigungen vermischt. Daher, unter dem Gesichtspunkt des Unterdrückens der Flußsäurereaktion, die den Viskositätsanstieg der Aktivmasse der positiven Elektrode begleitet, wird bevorzugt, zu verwenden ein modifiziertes Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymer mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe, eher als die Verwendung eines modifizierten Polyvinylidenfluorids mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe.

[0052] Die Menge des Bindemittels, enthalten in der positiven Elektrode, beträgt vorzugsweise 1 bis 10 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteilen der Aktivmasse der positiven Elektrode.

[0053] Als das Bindemittel der negativen Elektrode kann verwendet werden ein modifiziertes Polyvinylidenfluorid mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe und mit einem Molekulargewicht von 100 000 bis 1 000 000. Angesichts der bindenden Eigenschaft der negativen Elektrode mit der Separatorschicht werden bevorzugt ein Ionomer, enthaltend mindestens eines einer Acrylateinheit und einer Methacrylateinheit, und partikulärer Kautschuk, enthaltend eine Acrylnitrileinheit, eine Styroleinheit und eine Butadieneinheit.

[0054] Als das obige Ionomer wird beispielsweise bevorzugt ein Polymer, enthaltend eine Ethyleneinheit und eine Acrylateinheit.

[0055] Der obige partikuläre Kautschuk enthält vorzugsweise eine Acrylateinheit wie 2-Ethylhexylacrylateinheit, zusätzlich zu einer Acrylnitrileinheit, einer Styroleinheit und einer Butadieneinheit.

[0056] Die Menge des Bindemittels, enthalten in der negativen Elektrode, ist vorzugsweise 0,5 bis 10 Gewichtsteile und weiter bevorzugt 1 bis 3 Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteilen der Aktivmasse der negativen Elektrode.

[0057] [Fig. 1](#) ist eine Querschnittansicht eines Beispiels einer Polymerbatterie vom flachen Typ. Ein Batteriegehäuse **1** ist zusammengesetzt aus einem Laminatfilm einer Aluminiumfolie und Harzfilmen. Ein isolierendes Band **2**, hergestellt aus Polypropylen, fixiert eine positive Elektrodenleitung und eine negative Elektrodenleitung. Eine positive Elektrodenleitung **3**, hergestellt aus Aluminium, ist verbunden mit einer positiven Elektrode **4**. Ein Separator **5**, umfassend einen Gel-Elektrolyten, ist eingefügt zwischen der positiven Elektrode **4** und einer negativen Elektrode **6**. Die negative Elektrode **6** ist verbunden mit einer negativen Elektrodenleitung **7**, hergestellt aus Kupfer.

[0058] Die positive Elektrode **4** wird wie folgt hergestellt: ein positives Elektrodengemisch wird aufgebracht auf einen Stromkollektor einer positiven Elektrode, hergestellt aus einer Aluminiumfolie, und die resultierende Platte wird getrocknet, gerollt und geschnitten auf eine festgelegte Größe, und die positive Elektrodenleitung wird darauf verschweißt. Das positive Elektrodengemisch wird beispielsweise hergestellt durch Dispergieren eines Gemisches eines Lithium-Cobalt-Komplexoxids als Aktivmasse der positiven Elektrode und Acetylen-schwarz als elektrisch leitfähiges Mittel in einer NMP-Lösung eines modifizierten Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymers mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe.

[0059] Die negative Elektrode **6** wird wie folgt hergestellt: ein negatives Elektrodengemisch wird aufgebracht auf einen Stromkollektor einer negativen Elektrode, hergestellt aus Kupferfolie, und die resultierende Platte wird getrocknet, gerollt und geschnitten auf eine festgelegte Größe, und die negative Elektrodenleitung wird darauf verschweißt. Das negative Elektrodengemisch wird beispielsweise hergestellt durch Dispergieren eines Graphits als die Aktivmasse der negativen Elektrode in einer NMP-Lösung eines modifizierten Vinylidenfluorids mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe.

[0060] [Fig. 1](#) zeigt eine Batterie vom flachen Typ mit einem aufgewickelten Elektrodenzusammenbau als typisches Beispiel. Allerdings ist es auch möglich, einen Elektrodenzusammenbau vom gefalteten Typ zu verwenden, einen Elektrodenzusammenbau vom Laminat-Typ und dergleichen.

[0061] Als nächstes wird die vorliegende Erfindung ausführlich mit Bezug auf die Beispiele beschrieben.

BEISPIEL 1

[0062] Eine Polymerbatterie vom flachen Typ, wie in [Fig. 1](#) gezeigt, wurde hergestellt durch Verwenden eines Lithium-Cobalt-Komplexoxids (LiCoO_2) als Aktivmasse der positiven Elektrode und einem Graphit als Aktivmasse der negativen Elektrode.

[0063] Zuerst wurde ein Gemisch von LiCoO_2 und Acetylschwarz gemischt bei einem Gewichtsverhältnis von 90:10, wurde dispergiert in einer NMP-Lösung eines modifizierten Polyvinylidenfluorids mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe (MKB, hergestellt von Atofina Chemicals, mittleres Molekulargewicht: 500 000) als Bindemittel, um ein positives Elektrodengemisch herzustellen. Das positive Elektrodengemisch wurde aufgebracht auf beiden Oberflächen eines Stromkollektors einer Aluminiumfolie, getrocknet, gewalzt und geschnitten auf eine bestimmte Größe, und verschweißt mit einer positiven Elektrodenleitung, um auf diese Weise eine positive Elektrode zu ergeben.

[0064] Als nächstes wurde ein Graphitpulver dispergiert in der gleichen NMP-Lösung des modifizierten Polyvinylidenfluorids, wie verwendet in der positiven Elektrode, um ein negatives Elektrodengemisch herzustellen. Das negative Elektrodengemisch wurde aufgebracht auf beiden Oberflächen eines Stromkollektors einer Kupferfolie, getrocknet, gewalzt, und auf eine bestimmte Größe geschnitten und verschweißt auf einer negativen Elektrodenleitung, um auf diese Weise eine negative Elektrode zu ergeben.

[0065] Andererseits wurde eine Lösung hergestellt durch Auflösen von 100 Gewichtsteilen eines Copolymers von Polyethylenglykoldiacrylat (mittlere Molekülmasse: 1100) und des gleichen modifizierten Polyvinylidenfluorids, wie verwendet in der positiven Elektrode und der negativen Elektrode, die erhalten wurden durch die oben beschriebene Reaktion, in 100 Gewichtsteilen NMP. Im erhaltenen Copolymer wurde der Anteil des Polyethylenglykoldiacrylat-Teils gesteuert auf 8 Gew.-%. In dieser Lösung wurden 30 Gewichtsteile eines Feinpulvers von Siliziumdioxid, dessen Oberfläche hydrophob gemacht wurde (RX200, hergestellt von Nippon Aerosil) dispergiert, um eine Paste für die Separatorschicht herzustellen.

[0066] Die resultierende Paste wurde aufgebracht auf beiden Oberflächen der negativen Elektrode und getrocknet, um Separatorschichten von etwa 15 μm zu bilden. Danach wurden die positive Elektrode und die negative Elektrode gegenseitig laminiert und gewalzt, um beide Elektroden zu vereinigen. Diese wurde danach zu einer länglichen Gestalt aufgewickelt, um einen Elektrodenzusammenbau zu ergeben.

[0067] Der erhaltene Elektrodenzusammenbau wurde aufgenommen in einem Batteriegehäuse, zusammengesetzt aus einem Laminatfilm aus Aluminium, Polyethylen und einem modifizierten Polypropylen, in das ein flüssiger organischer Elektrolyt gegossen wurde. Nach mehrmaligem Durchführen eines druckreduzierenden Prozesses wurde die Öffnung des Batteriegehäuses dicht verschlossen. Als der flüssige organische Elektrolyt wurde verwendet eine Lösung, hergestellt durch Auflösen von 1,5 mol/Liter Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) als löslicher Stoff, in einem gemischten Lösungsmittel von Ethylencarbonat, Diethylcarbonat und Ethylmethylcarbonat, gemischt bei einem Volumenverhältnis von 1:1:1. Zu dem flüssigen organischen Elektrolyten wurden, relativ zum Copolymerbestandteil der Separatorschicht, 0,1 Gew.-% V-65, hergestellt von Wako Pure Chemical Industries als Polymerisationsinitiator hinzugefügt.

[0068] Als nächstes wurde das Copolymer der Separatorschicht vernetzt durch Erwärmen der Batterie bei 60°C für eine Stunde, um auf diese Weise die Polymerbatterie zu vervollständigen.

BEISPIEL 2

[0069] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass der Anteil des Polyethylenglykoldiacrylat-Teils im erhaltenen Copolymer auf 1 Gew.-% gesteuert wurde.

BEISPIEL 3

[0070] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass der Anteil des Polyethylenglykoldiacrylat-Teils im erhaltenen Copolymer auf 30 Gew.-% gesteuert wurde.

BEISPIEL 4

[0071] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass das mittlere Molekulargewicht des Polyethylenglykoldiacrylats verändert wurde zu 310, und dass der An-

teil des Polyethylenglykoldiacrylat-Teils im erhaltenen Copolymer gesteuert wurde auf 12 Gew.-%.

BEISPIEL 5

[0072] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass das mittlere Molekulargewicht des Polyethylenglykoldiacrylats verändert wurde auf 1600, und dass der Anteil des Polyethylenglykoldiacrylat-Teils im erhaltenen Copolymer gesteuert wurde auf 8 Gew.-%.

BEISPIEL 6

[0073] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass Polyethylenglykoldimethacrylat mit einem mittleren Molekulargewicht von 1100 verwendet wurde anstelle des Polyethylenglykoldiacrylats, und dass der Anteil des Polyethylenglykoldimethacrylat-Teils im erhaltenen Copolymer gesteuert wurde auf 5 Gew.-%.

BEISPIEL 7

[0074] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass ein modifiziertes Vinylidenfluorid-Hexafluoropropylen-Copolymer mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe (MKB, hergestellt von Atofina Chemicals) verwendet wurde als Bindemittel für die positive Elektrode, und dass ein partikulärer Kautschuk (BM400B, hergestellt von Nippon Zeon), enthaltend eine Styroleinheit, Butadieneinheit, 2-Ethylhexylacrylateinheit und Acrylnitrileinheit verwendet wurde als Bindemittel für die negative Elektrode.

BEISPIEL 8

[0075] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass ein modifiziertes Copolymer von Vinylidenfluorid-Hexafluoropropylen verwendet wurde als Bindemittel für die positive Elektrode.

BEISPIEL 9

[0076] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass ein Ethylen-Acrylat-Copolymer, enthaltend 80 Gew.-% einer Ethyleneinheit, verwendet wurde als Bindemittel für die negative Elektrode.

BEISPIEL 10

[0077] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass Polyvinylidenfluorid (301F, hergestellt von Atofina Chemicals) verwendet wurde als Bindemittel für die positive Elektrode, und dass ein Copolymer von Vinylidenfluorid-Hexafluoropropylen (2801, hergestellt von Atofina Chemicals) verwendet wurde als Bindemittel für die negative Elektrode.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

[0078] Eine Polymerbatterie wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme des folgenden: Eine Paste für die Separatorschicht wurde hergestellt durch Dispergieren von 30 Gewichtsteilen eines Feinpulvers von Siliziumdioxid mit einer hydrophoben Oberfläche (RX200, hergestellt von Nippon Aerosil) in einer Lösung, hergestellt durch Auflösen von 100 Gewichtsteilen eines Copolymers von Vinylidenfluorid-Hexafluoropropylen (2801, hergestellt von Atofina Chemicals) in 100 Gewichtsteilen NMP, der Polymerisationsstarter V-65 wurde nicht hinzugefügt zum flüssigen organischen Elektrolyten, und das Erwärmen bei 60°C für eine Stunde wurde weggelassen.

VERGLEICHBSBEISPIEL 2

[0079] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Vergleichsbeispiel 1, mit der Ausnahme, dass Polyethylenoxid (mittleres Molekulargewicht: 200 000) verwendet wurde anstelle des Copolymers von Vinylidenfluorid-Hexafluoropropylen.

BEISPIEL 11

[0080] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass Ethylenglykoldimethacrylat (Molekulargewicht: 198) verwendet wurde anstelle des Polyethylendiacylats mit einer mittleren Molekülmasse von 1100, und dass der Anteil des Ethylenglykoldimethacrylat-Teils im erhaltenen Copolymer auf 12 Gew.-% gesteuert wurde.

BEISPIEL 12

[0081] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass Polyethylenglykoldiacrylat mit einem mittleren Molekulargewicht von 3000 verwendet wurde anstelle des Polyethylenglykoldiacrylats mit einem mittleren Molekulargewicht von 1100, und dass der Anteil des Polyethylenglykoldiacrylat-Teils im erhaltenen Copolymer auf 15 Gew.-% gesteuert wurde.

BEISPIEL 13

[0082] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass der Anteil des Polyethylenglykoldiacrylat-Teils im erhaltenen Copolymer auf 0,5 Gew.-% gesteuert wurde.

BEISPIEL 14

[0083] Eine Polymerbatterie wurde hergestellt in der gleichen Weise wie in Beispiel 1, mit der Ausnahme, dass Polyethylenglykoldiacrylat mit einem mittleren Molekulargewicht von 3000 verwendet wurde anstelle des Polyethylenglykoldiacrylats mit einem mittleren Molekulargewicht von 1100, und dass der Anteil des Polyethylenglykoldiacrylat-Teils im erhaltenen Copolymer auf 40 Gew.-% gesteuert wurde.

Bewertung der Batterien

[0084] Der Lade-/Entlade-Zyklus der Batterien von Beispielen 1 bis 14 und Vergleichsbeispielen 1 bis 2 wurde 10 mal wiederholt unter einer Atmosphäre von 20°C. Die Bedingungen des Lade-/Entlade-Zyklus waren die Auflade-Abschlussspannung von 4,2 V, die Entlade-Abschlussspannung von 3,0 V und der Strom einer Rate von 1 Stunde. Danach wurde jede Batterie bei 80°C für 3 Tage gelagert, und der Lade-/Entlade-Zyklus wurde unter den gleichen Bedingungen wie oben durchgeführt. Der Wert, erhalten durch Teilen der Entladekapazität jeder Batterie nach Lagerung durch die Entladekapazität der gleichen Batterie vor Lagerung wurde gezeigt in Tabellen 1 und 2 als Kapazitäts-Beibehaltungsrate in Prozentteilen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Beispiele 1 bis 6, 11 bis 14 und Vergleichsbeispiele 1 bis 2, und Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse von Beispielen 7 bis 10

Tabelle 1

	Mittleres Molekulargewicht der Seitenkette	Gewichts- verhältnis des Seitenkettenteils (Gew.-%)	Kapazitäts- Beibehaltungsrate (%)
Bsp. 1	1100	8	86
Bsp. 2	1100	1	85
Bsp. 3	1100	30	86
Bsp. 4	310	12	86
Bsp. 5	1600	8	87
Bsp. 6	1100	5	90
Vgl.bsp. 1	-	-	75
Vgl.bsp. 2	-	-	-
Bsp. 11	198	12	77
Bsp. 12	3000	15	76
Bsp. 13	1100	0.5	78
Bsp. 14	1100	40	75

Tabelle 2

	Kapazitäts-Beibehaltungsrate (%)
Bsp. 7	90
Bsp. 8	87
Bsp. 9	85
Bsp. 10	80

[0085] In Tabelle 1, da die Batterien der Beispiele der vorliegenden Erfindung als Wirtspolymer des Gel-Elektrolyten verwendeten ein vernetztes Copolymer mit einer Hauptkette, umfassend eine Vinylidenfluorideinheit und eine Seitenkette, umfassend eine Acrylateinheit oder Methacrylateinheit und eine Alkylenoxideinheit, verbesserten diese Batterien die Kapazitäts-Beibehaltungsrate nach Lagerung bei hohen Temperaturen, verglichen mit der Batterie von Vergleichsbeispiel 1 unter Verwendung eines Copolymers von Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen als das Wirtspolymer.

[0086] Diese Ergebnisse kommen vermutlich zustande, weil das Problem der Trennung des Gel-Elektrolyten, umfassend ein Wirtspolymer, enthaltend eine Vinylidenfluorideinheit, bei hohen Temperaturen oder das Problem der Freisetzung des flüssigen organischen Elektrolyten gelöst wurde. Mit anderen Worten, das Copolymer von Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen, verwendet in Vergleichsbeispiel 1, konnte ein stabiles Gel erzeugen bei um Raumtemperatur, neigt aber dazu, sich von dem flüssigen organischen Elektrolyten bei 80°C abzutrennen. Da der freigesetzte flüssige organische Elektrolyt eine Nebenreaktion mit der positiven Elektrode oder der negativen Elektrode verursachte, lief eine Selbst-Entladung der Batterie ab. Ebenso, da einmal freigesetzter flüssiger organischer Elektrolyt nicht bereitwillig durch das Wirtspolymer absorbiert wird, wurde der Separator ungleichförmig und die Lade/Entlade-Reaktion wurde genauso ungleichförmig, und somit wurde die

Verwendbarkeitsrate der Aktivmasse herabgesetzt.

[0087] Dagegen konnte das in der vorliegenden Erfindung verwendete Wirtspolymer ein stabiles Gel bei hohen Temperaturen bilden, weil das Wirtspolymer eine gute Affinität zum flüssigen organischen Elektrolyten hatte. Daher wurde in Betracht gezogen, dass die Selbst-Entladung der Batterie und die Unebenheit des Separators vermieden wurden.

[0088] Das Ergebnis der Batterie von Vergleichsbeispiel 2 wurde nicht in Tabelle 1 gezeigt, weil diese unfähig war, den Lade/Entlade-Zyklus auf halbem Wege zu wiederholen. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass ein Sol-Gel-Übergang des Gel-Elektrolyten und eine Oxidations-Zersetzungs-Reaktion einer Ethylenoxideinheit auftrat bei hohen Temperaturen, da nur Polyethylenoxid als Wirtspolymer verwendet wurde.

[0089] Was die Größe der Seitenkette, umfassend eine Acrylateinheit oder Methacrylateinheit und eine Alkylenoxideinheit, angeht, war die Wirkung des Verbesserns der Lagerungseigenschaft bei hohen Temperaturen deutlich, wenn das mittlere Molekulargewicht 300 bis 1600 betrug, wie aus Beispielen 4, 5, 11 und 12 ersichtlich. Es wurde in Betracht gezogen, dass wenn die Seitenkette zu kurz war, die Funktion des Zurückhaltens des flüssigen organischen Elektrolyten unzureichend war; wenn die Seitenkette zu lang war, trat die Eigenschaft der Ethylenoxideinheit deutlich hervor, und wurde bereitwillig bei hohen Temperaturen zersetzt. In ähnlicher Weise, wenn der Anteil der Seitenkette zu gering ist, trat die Eigenschaft des Polyvinylidenfluorids deutlich hervor; wenn sie zu groß war, trat die Eigenschaft des Polyethylenoxids deutlich hervor.

[0090] Tabelle 2 zeigt, dass die Batterie von Beispiel 7, worin ein modifiziertes Copolymer von Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen verwendet wird als Bindemittel für die positive Elektrode und ein partikulärer Kautschuk, enthaltend eine Styroleinheit, eine Butadieneinheit und eine Acryleinheit, verwendet wird als Bindemittel für die negative Elektrode, die höchste Kapazitäts-Beibehaltungsrate hat. Dagegen hat die Batterie von Beispiel 10, worin ein unmodifiziertes Polyvinylidenfluorid verwendet wird als Bindemittel für die positive Elektrode und ein unmodifiziertes Copolymer von Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen verwendet wird als Bindemittel für die negative Elektrode, einen relativ geringen Effekt der Verbesserung in der Kapazitäts-Beibehaltungsrate bei hohen Temperaturen.

[0091] Der Grund dafür, warum ein derartiger Unterschied in der Wirkung der Verbesserung der Kapazitäts-Beibehaltungsrate bei hohen Temperaturen vorlag, war vermutlich infolge des Unterschieds in der Bindungseigenschaft zwischen der Elektrodenplatte und dem Separator und dem Grad der Deformation der Elektrodenplatte.

[0092] Die Batterien der Beispiele 8 und 9 verwendeten als Bindemittel für die negative Elektrode ein modifiziertes Polyvinylidenfluorid mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe oder ein Ionomer, enthaltend eine Acrylateinheit, das nicht bereitwillig im flüssigen organischen Elektrolyten anschwellt, und das eine hohe Fähigkeit des Bindens zwischen dem Stromkollektor und dem negativen Elektrodengemisch, und des Bindens zwischen den Aktivmassenpartikeln hatte. Daher hatten diese Batterien eine weiter verbesserte Stabilität bei hohen Temperaturen, verglichen mit der Batterie von Beispiel 10, die ein Copolymer von Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen verwendete, das bereitwillig im flüssigen organischen Elektrolyten anschwellt.

[0093] Das heißt, wenn ein Copolymer von Vinylidenfluorid-Hexafluorpropylen verwendet wird als Bindemittel für die negative Elektrode, bilden das Bindemittel und der flüssige organische Elektrolyt ein Gel während des Aufladens bei hohen Temperaturen, und im Zuge dessen schwillt die negative Elektrode an, um das elektronisch leitfähige Netzwerk in der negativen Elektrode zu durchtrennen, um auf diese Weise die Kapazität der Batterie zu senken. Wenn dagegen ein modifiziertes Polyvinylidenfluorid mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe oder ein Ionomer, das enthält mindestens eines einer Acrylateinheit und einer Methacrylateinheit, das nicht bereitwillig im flüssigen organischen Elektrolyten anschwillt, das eine hohe Fähigkeit als Bindemittel besitzt und das eine gute bindende Eigenschaft mit dem Separator hat, als Binder der negativen Elektrode verwendet wird, wird die Deformation der negativen Elektrode durch Anschwellen oder Expansion auf ein Minimum unterdrückt, und somit können die Lagerungseigenschaften bei hohen Temperaturen der Batterie wirksam verbessert werden.

[0094] Die vorliegende Erfindung verwendet ein vernetztes Copolymer mit einer Hauptkette, umfassend eine Vinylidenfluorideinheit und eine Seitenkette, umfassend eine Alkylenoxideinheit und mindestens eines einer Acrylateinheit und einer Methacrylateinheit als das Wirtspolymer des Gel-Elektrolyten, und die Erfindung verwendet vorzugsweise ein Bindemittel, das nicht bereitwillig im flüssigen organischen Elektrolyten anschwillt, als Bindemittel der positiven Elektrode und der negativen Elektrode, so dass eine hoch zuverlässige Polymer-

batterie mit einer ausgezeichneten Lagerungsstabilität bei hohen Temperaturen bereitgestellt werden kann.

Patentansprüche

1. Lithium-Polymerbatterie, umfassend:
eine positive Elektrode, die umfasst ein Lithium-enthaltendes Komplexoxid;
eine negative Elektrode, umfassend ein Material, das fähig ist, ein Lithiumion zu absorbieren und desorbieren;
und
einen Separator, umfassend einen flüssigen organischen Elektrolyten und ein Wirtspolymer, das den organischen Elektrolyten festhält;
wobei das Wirtspolymer ein vernetztes Copolymer ist, das besitzt eine Hauptkette mit einer Vinylidenfluorid-Einheit, und eine Seitenkette mit einer Alkylenoxid-Einheit und mindestens eines von einer Acrylateinheit und einer Methacrylateinheit;
dadurch gekennzeichnet, dass
die Seitenkette zusammengesetzt ist aus Polyethylenglykoldiacrylat oder Polyethylenglykoldimethacrylat, wobei das Diacrylat oder Dimethacrylat ein mittleres Molekulargewicht von 300 bis 1600 hat; und der Anteil der Seitenkette im Copolymer 1 bis 30 Gewichtsprozent beträgt.
2. Lithium-Polymerbatterie nach Anspruch 1, wobei mindestens eine der positiven Elektrode und der negativen Elektrode enthält ein Bindemittel, umfassend ein modifiziertes Polyvinylidenfluorid mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe.
3. Lithium-Polymerbatterie nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die positive Elektrode enthält ein Bindemittel, umfassend ein modifiziertes Vinylidenfluoridhexafluorpropylen-Copolymer mit einer Sauerstoff-enthaltenden Gruppe.
4. Lithium-Polymerbatterie nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die negative Elektrode enthält ein Bindemittel, umfassend ein Ionomer, das mindestens eines von einer Acrylateinheit und einer Methacrylateinheit enthält.
5. Lithium-Polymerbatterie nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die negative Elektrode enthält ein Bindemittel, umfassend einen partikulären Kautschuk, der eine Acrylnitrileinheit, eine Styroleinheit und eine Butadieneinheit enthält.
6. Verfahren zum Herstellen einer Lithium-Polymerbatterie, umfassend:
(1) einen Schritt des Herstellens eines Elektrodenzusammenbaus durch laminatartiges Anordnen einer positiven Elektrode, die ein Lithium-enthaltendes Komplexoxid umfasst, und einer negativen Elektrode, die umfasst ein Material, das fähig ist, ein Lithiumion zu absorbieren und desorbieren, unter Einfügen eines Copolymers dazwischen, wobei das Copolymer besitzt eine Hauptkette, umfassend eine Vinylidenfluorid-Einheit, und eine Seitenkette, umfassend eine Alkylenoxideinheit und mindestens eines von einer Acrylateinheit und einer Methacrylateinheit, wobei die Seitenkette zusammengesetzt ist aus Polyethylenglykoldiacrylat oder Polyethylenglykoldimethacrylat, und das Diacrylat oder Dimethacrylat hat ein mittleres Molekulargewicht von 300 bis 1600, und wobei der Anteil der Seitenkette im Copolymer 1 bis 30 Gewichtsprozent ist;
(2) einen Schritt des Unterbringens des Elektrodenzusammenbaus in einem Batteriegehäuse, und danach des Einführens eines Polymerisationsinitiators für das Copolymer und eines flüssigen organischen Elektrolyten darin, und des Verschließens des Batteriegehäuses; und
(3) einen Schritt des Erzeugens eines Separators zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode durch Erwärmen der verschlossenen Batterie, um das Copolymer zu vernetzen und das vernetzte Copolymer dazu zu bringen, den organischen Elektrolyten festzuhalten.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

FIG. 1

