

公告本

申請日期	90.9.27
案 號	901-3997
類 別	H01M 4/62

A4
C4

518795

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		
一、發明 名稱	中 文	鋰二次電池
	英 文	
二、發明 人	姓 名	1.佐田勉 5.見立武仁 2.武田一成 6.山田和夫 3.橫田有美子 7.西島主明 4.西村直人 8.虎太直人
	國 籍	1.日本 2.日本 3.日本 4.日本 5.日本 6.日本 7.日本 8.日本
	住、居所	1.日本國滋賀縣大津市一里山4丁目27番14號百歐尼士股份有限公司內 2.日本國滋賀縣大津市一里山4丁目27番14號百歐尼士股份有限公司內 3.日本國滋賀縣大津市一里山4丁目27番14號百歐尼士股份有限公司內 4.日本國奈良縣橿原市大久保町343-3松井大樓201號室 5.日本國奈良縣大和高田市野口65-4 6.日本國奈良縣北葛城郡廣陵町馬見北7丁目4-9-2 7.日本國奈良縣御所市竹田25-1 8.日本國奈良縣橿原市西池尻町90-1-203
三、申請人	姓 名 (名稱)	1.日商・百歐尼士股份有限公司 2.日商・夏普股份有限公司
	國 籍	1.日本 2.日本
	住、居所 (事務所)	1.日本國滋賀縣大津市一里山4丁目27番14號 2.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	1.佐田勉 2.町田勝彥

(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

本案已向日本申請專利；申請日：2000年9月29日 案號：2000-297772 號

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(1)

【技術領域】

本發明係有關於一種使用高分子電解質之鋰二次電池。

【技術背景】

隨著小型攜帶式機器之普及，具有高能量密度之鋰離子電池愈受矚目。又，基於提高安全性、更輕量化、薄型化等目的，現在正努力進行電解質之固體化，亦即高分子電池之開發。然而，高分子電池會因為電解質之固體化而使離子之移動率降低，而且，電極活性物質與固體電解質間之界面阻抗亦會變高，因而在大電流下，會有能量無法充分取出之問題。因此，在如何製作一具有高離子傳導度的固體電解質這一點上，即有進行很多之開發，以及技術之揭露。

進一步，為了充分控制電極活性物質與固體電解質間之界面阻抗，亦有所謂充電後之保存特性等所謂自己會大量放電之課題。

【本發明之開示】

為解決上述課題，本發明等乃在一由與各個電極一體成形之正電極端與負電極端高分子電解質層合體而成之鋰二次電池之電解質層中，除了進行目前為止已檢討出來之離子導電度的改善，以及電極活性物質與固體電解質間之界面阻抗的降低外，並發現正電極側與負電極側電解質層之直流阻抗有相當重要之關係。

為此，本發明乃係有關於一種鋰二次電池，其具有

五、發明說明(2)

負極、正極、以及配置於正負極間之固體電解質，且負極係由一可插入/脫離電化學性鋰的碳材料為活性物質，而正極係由一含有例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等鋰之金屬氧化物為活性物質，其中該電解質層係由與各自電極一體化之正極端高分子電解質，與負極側高分子電解質合體而成，且各自電解質層之負極阻抗係正極端比負極側還低。

根據本發明，藉由使正極側電解質之直流阻抗比負極側電解質之直流阻抗還低，便可(1)將電池內部阻抗降低，提升高負荷放電時的放電特性，(2)且可抑制因充電時自我放電的負極端電解質層直流阻抗較高，而來自負極的鋰離子自我放電會，而產生降低電池整體自我放電的能效。

【實施本發明之較佳實施態樣】

本發明之電池，可預先準備將高分子電解質層形成於各自負極與正極上，再將兩者相疊合製作而成，但不限定於此。

正極、負極基本上係藉由將一以黏結劑固定化正極、負極活性物質而成之各活性物質層，形成於一作為集電體之金屬箔上而成者，前述作為集電體之金屬箔材料可以是鋁，不銹鋼、鈦、銅、鎳等，然基於電化學性之穩定性、延展性以及經濟性之考量，正極最好用鋁，負極最好用銅箔。

又，在本發明中，正極、負極集電體之形態雖然揭

五、發明說明(3)

示以金屬箔為主，然集電體之形態除了金屬箔以外，亦可以是藉由將電子導電材料被覆於篩板、金屬網、鋼絲網體、多孔體或是樹脂膜等而成者，然此亦僅為舉例，並不限定於此。

負極活性物質係一種可電化學性插入/脫離鋰的碳材料。其典型例有例如粒子狀(鱗片狀、塊狀、纖維狀、金屬鬚狀、球狀、碎粒子等)天然或人造石墨等。亦可以使用一種將內消旋碳微孔珠、中間相瀝青粉末、等向性瀝青粉末等予以石墨化而得之人造石墨。

至於本發明之負極活性物質方面，如上所述，最好是用一種在表面上附著有非晶質碳的石墨粒子，來作為碳材料。至於其附著方法，則可以藉由將石墨粒子浸泡於焦油、瀝青等石碳系重質油、或重油等石油系重質油後再拉上來，且加熱至碳溫度以上之溫度，使重質油分解，再依需要粉碎同系碳材料而得。藉由這樣之處理，充電時由負極所引起之非水電解液，以及鋰鹽分解反應將可被有效地抑制，因而可以改善充放電週期壽命，並可防止因該分解反應所引起產生氣體。

又，在本發明所揭碳材料中，與以 BET 法所測得之有關比表面(specific surface)之細孔，會因為源自重質油等之碳素附著而阻塞，比表面將在 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下(最好是 $1\sim 5\text{m}^2/\text{g}$ 之範圍)。比表面若過大的話，與離子導電性高分子間之接觸面積將變大，而易引起副反應，所以不好。

五、發明說明(4)

在本發明中，當選用碳質材料作為負極活性物質時，用於正極之正極活性物質最好選自一以 $\text{Li}_a(\text{A})_b(\text{B})_c\text{O}_2$ 所示之層狀構造複合氧化物，或含有尖晶石 (spinel) 構造之複合氧化物兩者至少其中之一(其中，A 表一種或二種以上之過渡金屬元素；B 表由週期表中之 III B、IV B 及 VB 非金屬元素與半金屬元素、鹼土族金屬、Zn、Cu、Ti 等金屬元素中選出之一種或二種以上之元素；a、b、c 分別為 $0 < a \leq 1.15$, $0.85 \leq b+c \leq 1.30$, $0 < c$)。

代表性複合氧化物有 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 等，當使用這些時，即使在使用碳質材料作為負極活性物質下會產生一隨著碳質材料本身之充/放電而起的電壓變化(約 1V vs. Li/Li+)，仍有一相當實用的作動電壓；而且在以碳質材料作為負極活性物質時，具有在該於電池之充放電反應中所需要之鋰離子，於組裝電池之前，即以例如 LiCoO_2 , LiNiO_2 等形態被包含著的優點。

於製作正極、負極時，若需要，亦可配合活性物質，一起使用石墨、碳黑、乙炔碳黑、石墨化碳黑、碳纖維、導電性金屬氧化物等化學性穩定之導電材，以使電子導電性提高。

黏結劑基於化學性穩定之考量，選自一可溶於適當溶劑，但不會攻擊非水電解液之熱可塑性樹脂。雖然已知有多種這類熱可塑性樹脂，但最好使用一例如可選擇

五、發明說明(5)

性溶於 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)之聚偏氟乙烯(PVDF)。

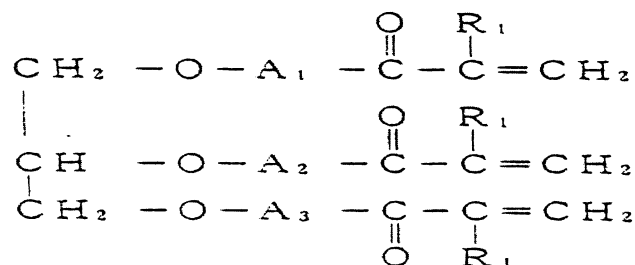
其它可使用之熱可塑性樹脂之具體例還有丙烯腈、甲基丙烯腈、氟化乙烯、氯丙烯、乙烯基吡啶、及其衍生物、氯化亞乙烯、乙烯、丙烯、環狀二烯(如環戊二烯、1,3-環己二烯等)等聚合物及共聚物。取代溶液，亦可改用黏結樹脂的分散液。電極係藉由以黏結劑樹脂溶液，來攪和活性物質與必要之導電材而作出黏漿，再將其以適當之被覆機均勻地塗佈在金屬箔上，乾燥後加以衝壓成形而製成。活性物質層之黏結劑比率應維持於必要之最低限度，一般約 1~15 重量%即充足。使用時，導電材之量一般為活性物質層之 2~15 重量%。

與這樣製成之各自電極之活性物質層一體地，亦形成各別高分子電解質層。這些層被浸泡或保持在在非水電解液中，該非水電解液係在離子導電性高分子基質中含有鋰鹽者。這種層巨觀上係固體狀態，但微觀上則為氯化物溶液之連續相，其具有比沒有使用溶劑之高分子固體電解質還高的離子傳導率。該層係藉由熱聚合、光聚合等方式，在與含有鋰鹽之非水電解液相混合之混合物形態下，將基體高分子單體予以聚合而作成。

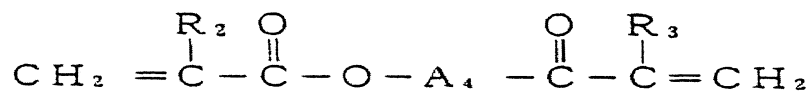
其中所能使用之單體成分，含有聚醚鏈，且聚合體在聚合部位必須是多官能基者，俾形成三維的交聯構造。典型之單體係藉由丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯(總合稱之為「(甲基)丙烯酸酯」)，對多醚多醇之末端羥基

五、發明說明(6)

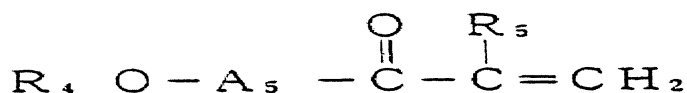
加以酯化而得者。如眾所週知者，多醚多醇係以乙二醇、甘油、三羥甲基丙烷等多元醇作為起始劑，對環氧乙烷(EO)單獨進行加成聚合作用，或對EO與環氧丙烷(PO)進行加成聚合作用而得。亦可以單獨共聚合多官能多醚多醇(甲基)丙烯酸酯，或與單官能多醚多醇(甲基)丙烯酸酯相結合共聚合之。典型的多官能與單官能聚合物可用下述一般式表示。



(R_1 為氫原子或甲基， $\text{A}_1, \text{A}_2, \text{A}_3$ 為至少具有三個以上之環氧乙烷單位(EO))，並含有任意個環氧丙烷單位(PO)之聚羥基烷撐鏈。PO與EO之數量在 $\text{PO}/\text{EO} = 0 \sim 5$ 之範圍內，且 $\text{EO} + \text{PO} \geq 35$ 。)



(R_2, R_3 為氫原子或甲基， A_4 為至少具有三個以上之環氧乙烷單位(EO))，並含有任意個環氧丙烷單位(PO)之聚羥基烷撐鏈。PO與EO之數量在 $\text{PO}/\text{EO} = 0 \sim 5$ 之範圍內，且 $\text{EO} + \text{PO} \geq 10$ 。)



(R_4 為低級烷基， R_5 為氫原子或甲基， A_5 為至少具有

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (7)

三個以上之環氧乙烷單位 (EO)，並含有任意個環氧丙烷單位 (PO) 之聚羥基烷撐鏈。PO 與 EO 之數量在 $PO/EO = 0 \sim 5$ 之範圍內，且 $EO + PO \geq 3$ 。)

非水電解液係將鋰鹽溶於質子性極性有機溶劑中而成之溶液。作為溶質之鋰鹽之非限定例有 $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$, $LiPF_6$, LiI , $LiBr$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiNC(SO_2CF_3)_2$, $LiN(COCF_3)_2$, $LiC(SO_2CF_3)_3$, $LiSCN$, 以及這些之組合。

前述有機溶劑之非限定例有：乙烯碳酸酯 (EC)、丙烯碳酸酯 (PC) 等環狀碳酸酯類；二甲基碳酸酯 (DMC)、二乙基碳酸酯 (DEC)、甲基碳酸乙酯 (EMC) 等鏈狀碳酸酯類； γ -丁內酯 (GBL) 等內酯類；丙酸甲酯、丙酸乙酯等酯類；四氫呋喃及其衍生物、1,3-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、甲基二甘醇二甲醚等醚類；乙腈、苯甲腈等腈類；間二氧丙酸及衍生物；環丁砜及其衍生物；及該等混合物，惟並不僅限於此。

電極由於被要求當在一以石墨系碳材料作為活性物質而形成於負極上之高分子電解質之非水電解液中時，可以抑制其與石墨系碳材料間之副反應，因而為達成該目的之有機溶劑最好以 EC 為主體，再從 PC、GBL、EMC、DEC 與 DMC 等選擇其它溶劑相混合而成。例如，將鋰鹽以 3~35 重量%之份量溶於 EC 為 2~50 重量%之上述混合溶劑中而得之非水電解液，由於即使在低溫，亦可以獲得充分滿足之離子導電度，因而相當

五、發明說明(8)

好。

至於單體與含鋰鹽非水電解液間之配合比例，只要能使聚合後混合物會形成交聯膠狀高分子電解質層，且其中非水電解液係形成連續相即可，惟電解液不能過剩到在平常時即會分離滲出。一般而言，這樣的目的是在單體/電解液間之比值為 30/70~2/98 之範圍，且最好在 20/80~2/98 之範圍，即可達成。

高分子電解質層中可以使用多孔質基材，來作為支撐材。這類基材可以是：在聚丙烯、聚乙烯、聚酯等非水電解液中呈現化學穩定性之高分子微多孔質膜，或是這些高分子纖維之薄片（紙、不織布等）。這些基材之透氣度最好在 $1\sim 500\text{sec}/\text{cm}^3$ ，且最好將高分子電解質之基材與高分子電解質之重量比保持在 91:9~50:50 之比值，因為如此可以在機械強度與離子導電度間獲得適當之平衡。

於不使用基材下，形成該與電極一體化之高分子電解質層時，最好能將含有單體之非水電解液模鑄於各別正負電極之活性物質層上，再將聚合後之高分子電解質置於內側而將正極與負極粘合在一起。

當有使用基材時，將基材重疊於任一電極，再模鑄該含有單體之非水電解液，使其聚合後，再形成一由基材與電極一體化之高分子電解質層。藉由將前述電極，與一以同於上述方法形成之一體化高分子電解質層而得之另一電極相黏合，即可完成電池之製作。本方法相

五、發明說明(9)

當簡便，且可以確實形成一由電極以及可選擇使用之基材一體化後之高分子電解質，因而相當好。

離子導電性高分子先質(單體)與含有鋰鹽之非水電解液混合液，因應聚合方法之不同，當進行熱聚合時，含有過氧化物系或偶氮系起始劑，而當進行光聚合(紫外線硬化)時，則含有光聚合起始劑，例如苯乙酮系、二苯甲酮系、磷系等起始劑。聚合起始劑之量在100~1000ppm之範圍即可，最好不要添加過剩的過量。

在本發明中，正極側高分子電解質層之直流阻抗比負極側高分子電解質層之直流阻抗還低。實現此現象之方法之一係將高分子電解質中之鋰鹽濃度設成在正極側者比在負極側者還高。如前所述，由於高分子電解質為使含有鋰鹽之非水電解液，維持於離子導電性高分子基質中而成者，因而只要將高分子電解質先質溶液(離子導電性高分子單體與非水電解液之混合液)中之鋰鹽濃度設定成在正極端溶液者比在負極端溶液者還高即可。具體而言：有(1)將單體與非水電解液之混合比設定成一定，而提高非水電解液之鋰鹽濃度；(2)將非水電解液之鹽濃度設為一定，使非水電解液相對於單體之混合比提高；或(3)以高比率來將高濃度之非水電解液與單體相混合等方法。在使用不同Li鹽濃度之非水電解液時，正極側最好為1.0~3.5莫耳/公升，尤其是1.0~2.75莫耳/公升之範圍，而負極端則最好為0.7~2.0

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (10)

莫耳/公升之範圍。

實施例

以下實施例乃以驗證為目的，並無限定之意。

實施例 1

1) 負極之製作

取 100 重量份之人造石墨($d_{002}=0.336$ ，平均粒徑 $12\mu\text{m}$ ， R 值 $=0.15$ ，比表面 $=4\text{m}^2/\text{g}$)放入乳鉢中，再加入由 9 重量份之聚偏氟乙烯(PVDF)溶於適量之 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)而成之溶液作為黏結劑，予以融合分散而得一黏漿。將該黏漿被覆於 $18\mu\text{m}$ 厚的銅箔上，乾燥後予以衝壓。將電極尺寸設成 3.5×3 公分(塗佈部分 3×3 公分)，將鎳箔($50\mu\text{m}$)引線熔接於未塗佈部分。所得之負極厚度為 $70\mu\text{m}$ 。

2) 正極之製作

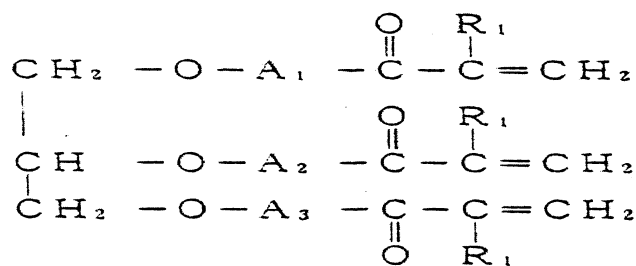
將 100 重量份之平均粒徑 $7\mu\text{m}$ 的 LiCoO_2 ，與 5 重量份之作為導電材的乙炔塊放入乳鉢中，再加入一由 5 重量份之 PVDF 溶於適量之 NMP 而成之溶液作為黏結劑，予以融合分散而得一黏漿。將該黏漿披覆於 $20\mu\text{m}$ 厚的鋁箔上，乾燥後予以衝壓。將電極尺寸設成 3.5×3 公分(塗佈部分 3×3 公分)，將鋁箔($50\mu\text{m}$)引線熔接於未塗佈部分。所得之正極厚度為 $80\mu\text{m}$ 。

3) 負極側高分子電解質先質溶液之調製

將 LiPF_6 以 1 莫耳/公升之濃度，溶解於一由乙烯碳酸酯(EC)與 γ -丁內酯(GBL)以 1:1 之體積比混合之

混合溶劑中，而得到一非水電解液。

取 90 重量份之非水電解液，與 10 重量份之如下式所示分子量 7500~9000 之三官能基多醚多醇聚丙烯酸酯加以混合，式



(A_1, A_2, A_3 為分別至少具有三個以上之 EO 單位與 1 個以上 PO 單位，且 $PO/EO = 0.25$ 之聚羥基烷撐鏈。)

再添加 500ppm 之 2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮 (DMPA)，而調製成聚合液。

4) 正極側高分子電解質先質溶液之調製

除了將非水電解液之 LiPF_6 濃度設定為 2 莫耳/公升以外，其它與前述相同來製成正極側高分子電解質先質溶液。

5) 作成一與電極一體化之高分子電解質層

將各電極浸泡於各高分子電解質先質溶液中，再將其夾於二個以間隔物保持等間隔之玻璃板中，並由活性物質層上方以 40mW/cm^2 之強度，照射波長 365nm 的紫外線二分鐘。所得之各電極上之高分子電解質層之厚度不管在正極端或負極端都為 $20\mu\text{m}$ 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

焚

訂

線

五、發明說明(12)

6) 電池之製作

使製成之與各電極成一體之高分子電解質層相黏合，即得到一總厚度 $190\mu\text{m}$ 的電池。將其插入塑膠內襯之鋁箔包封中，並加以密封，即完成電池。

7) 直流阻抗之測量

將上述 5) 中所用之二片玻璃板間之間隔物取開，於其間隙中，注入負極用與正極用之各別高分子電解質先質溶液，以一與 5) 相同之條件，照射紫外線，而製成一厚度 0.5mm 之獨立高分子電解質片體。將其夾於鍍金之電極(電極尺寸寬度 10mm)間，施加 4V 之直流電壓，30 秒後，測量其電流值，用該值算出直流阻抗值。

比較例 1

除了將正極側高分子電解質先質溶液，作成與負極側高分子電解質先質溶液相同(使用 LiPF_6 濃度 1 莫耳/公升之非水電解液)外，其它重複一與實施例 1 相同之操作，而作成電池。

實施例 2

1) 負極之製成

除了利用表面附著有非晶質碳材料之石墨粉末，來作為負極活性物質外，以同於實施例一之操作，製成負極。

2) 正極之製作

使用實施例 1 所製成之正極。

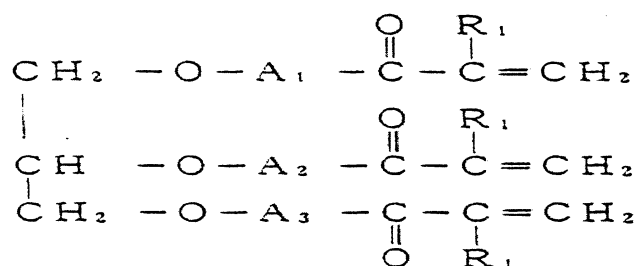
五、發明說明 (13)

3) 負極側高分子電解質先質溶液之調製

將 LiBF_4 以 1mol/l 之濃度，溶解於一由 EC 與 GBL 以 1:1 之體積比混合而成之混合溶劑，而得到非水電解液。

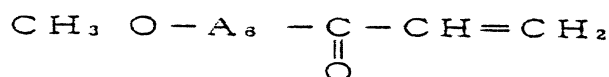
取 95 重量份之非水電解液，及 1.5 重量份之如下式所示分子量 7500~9000 之三官能基多醚多醇聚丙烯酸酯，

式



($\text{A}_1, \text{A}_2, \text{A}_3$ 為分別至少具有三個以上之 EO 單位與 1 個以上 PO 單位，且 $\text{PO}/\text{EO} = 0.25$ 之聚羥基烷撐鏈)，以及 3.5 重量份之如下式所示分子量 2500~3000 之單官能基多醚多醇甲醚單丙烯酸酯，

式



(A_6 為含有至少具有三個以上之 EO 單位與 1 個以上 PO 單位，且 $\text{PO}/\text{EO} = 0.25$ 之聚羥基烷撐鏈)，作成混合液後，再加入 500ppm 之 DMPA 作為起始劑，而調製出負極側先質溶液。

4) 正極側高分子電解質先質溶液之調製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

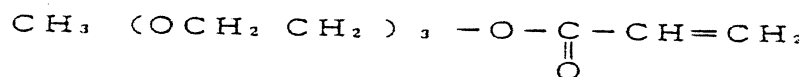
訂

線

五、發明說明 (14)

將 LiBF_4 以 2.5 mol/l 之濃度，溶解於一由 EC、GBL、及碳酸丙二醇 (PC) 以 35:35:30 之體積比混合而成之混合溶劑，而得到非水電解液。

取 95 重量份之非水電解液，及 3) 中所使用之平均分子量在 7500~9000 之三官能多醚多醇聚丙烯酸酯 1.5 重量份，以及下式



所示三乙二醇單甲醚丙烯酸酯 3.5 重量份，作成一混合液，再加入 500ppm 之 DMPA 作為起始劑，而調製出正極側先質溶液。

5) 形成一與電極一體化之高分子電解質層

除了使用一以上述 3) 和 4) 所調製成者作為先質溶液外，其它進行一與實施例一相同之操作。至於電池之製作，以及直流阻抗之測量等都與實施例一相同。

比較例 2

除了將正極側高分子電解質先質溶液，作成與負極側高分子電解質先質溶液相同 (使用 LiBF_4 濃度 1 莫耳/公升之非水電解液) 外，其它重複一與實施例 2 相同之操作，而作成電池。

實施例三

1) 負極之製作

使用實施例二製成之負極。

2) 正極之製作

使用實施例 1 製成之正極。

訂

線

五、發明說明 (15)

3) 負極側高分子電解質先質溶液之調製

將 LiBF_4 以 1 mol/l 之濃度，溶解於一由 EC、GBL、及 PC 以 35 : 35 : 30 之體積比混合而成之混合溶劑，而得到非水電解液。再取 95 重量份之非水電解液，及實施例二之步驟 3) 中所使用之分子量在 7500~9000 之三官能多醚多醇聚丙烯酸酯 2.5 重量份，以及分子量 2500~3000 之單官能多醚多醇丙烯酸酯 2.5 重量份，作成一混合液，再加入 500ppm 之 DMPA 作為起始劑，而調製出負極側先質溶液。

4) 正極側高分子電解質先質溶液之調製

將 LiBF_4 以 1 mol/l 之濃度，溶解於一由 EC 與 GBL 以 1 : 1 之體積比混合而成之混合溶劑，而得到非水電解液。再取 97 重量份之該非水電解液，及 2.1 重量份之步驟 3) 所用分子量 7500~9000 之三官能多醚多醇聚丙烯酸酯，以及 0.9 重量份之實施例二之步驟 4) 所用之三乙二醇單甲醚丙烯酸酯，作成混合液後，再加入 500ppm 之 DMPA 作為聚合起始劑，而調製出正極側先質溶液。

5) 形成一與電極一體化之高分子電解質層

除了使用一以上述 3) 和 4) 所調製成者作為先質溶液外，其它進行一與實施例一相同之操作。至於電池之製作，以及直流阻抗之測量等亦都與實施例一相同。

在表一中收集了一對實施例一至三以及比較例一和二之各電池的正極層與負極層之直流阻抗進行測量

五、發明說明 (16)

之結果，其中分別為當對電池進行一 0.2C 之定電流放電時，及進行 1C 之定電流放電時之放電容量，以及充滿電後在室溫下保存一個月後，進行 0.2C 之定電流放電時之放電容量。

根據上述結果，凡其結構中之正極層離子導電性高分子電解質之直流阻抗比負極層者還低的電池，其即使在 1C 之高負載放電下，仍顯然有極優良之放電特性。又，具有這種構成之電池，亦很明顯在充滿電之下，即使保存一個月，其電量亦幾乎沒有減少，且自我放電之情形亦相當低。

又，若比較實施例一與二之結果的話，對於那種使用其石墨材料表面附著有低結晶性碳材料之石墨粉末，來作為負極活性物質的電池而言，明顯地，與離子導電性高分子膠電解質間之副反應受到抑制，且自我放電之情形相當低。

表 1

	放電容量 (mAh)		一個月之放電容量 (mAh) 0.2C	直流阻抗值 (Ω)	
	0.2C	1C		正極層	負極層
實施例一	23	16	21	212	315
實施例二	25	20	24	153	352
實施例三	25	22	24	151	350
比較例一	22	8	18	315	315
比較例二	23	11	14	235	235

四、中文發明摘要(發明之名稱: 鋰二次電池)

提供一種在高負荷放電時之放電容量降較少，且自我放電較少的鋰二次電池。電池之電解質層係由與各自電極一體化之正極端與負極端高分子電解質層所構成，且正極端電解質層之直流阻抗比負極端電解質層者還低。

英文發明摘要(發明之名稱:)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

訂

線

六、申請專利範圍

1. 一種鋰二次電池，其特徵在於具有：一以可電化學性地插入/脫離鋰之碳材料作為活性物質的負極；一以含有鋰之硫族化物作為活性物質之正極；以及一配置於負極與正極之間的固體電解質層；其中，

由一以該正極與電解質層一體化而成之正極層，以及一以該負極和電解質層一體化而成之負極層所構成，且各別電解質層之直流阻抗呈正極側者比負極側者還低。

2. 如申請專利範圍第 1 項所述之鋰二次電池，其中該高分子電解質層係在離子導電性高分子基質中，保持有含有鋰鹽之非水電解液的膠漿狀。

3. 如申請專利範圍第 2 項所述之鋰二次電池，其中正極側與負極側之高分子電解質，藉由一由離子導電性高分子之先質，與含有鋰鹽之非水電解液而成之混合液中，因該先質的交聯聚合而形成的，且其中係藉由 (I) 使該先質與非水電解液之混合比為一定，但使非水電解液之鋰鹽濃度在正極側比在負極側還高；或 (II) 使該非水電解液中之鋰鹽濃度為一定，但使該混合液中之非水電解液之混合比提高；或 (III) 使該非水電解液之鋰鹽濃度與該混合液中之非水電解液之混合比，設定成在正極側比在負極側還高；而使電解質層之直流阻抗，變成在正極側比在負極側還低。

4. 如申請專利範圍第 2 項所述之鋰二次電池，其中該離子導電性高分子，係一種在分子鎖中僅含有環氧乙

六、申請專利範圍

烷(EO)單位，或是含有EO單位與環氧丙烷(PO)兩種單位之多醚多醇的聚(甲基)丙烯酸酯之聚合物或共聚合物。

- 5.如申請專利範圍第2項所述之鋰二次電池，其中該非水電解液係指一種溶解於一選自以下這群溶劑中之至少一種，且與其它溶劑相混合之混合溶劑中的鋰鹽溶劑，該群溶劑包括：乙烯碳酸酯、丙烯碳酸酯、 γ -丁內酯、甲基碳酸乙酯、二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯。
- 6.如申請專利範圍第1項所述之鋰二次電池，其中該負極活性物質為一其表面附著有非晶質碳的石墨粒子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線