

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 15 日 (15.11.2001)

PCT

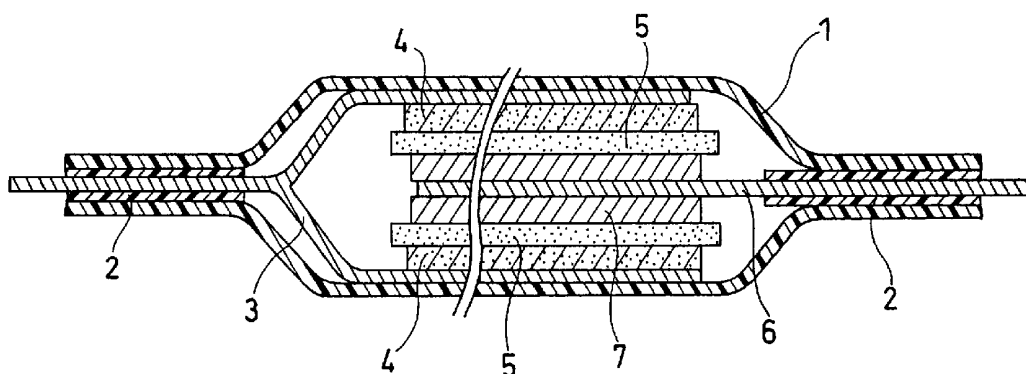
(10) 国際公開番号
WO 01/86747 A1

- (51) 国際特許分類: **H01M 10/40** 薬師町2-66-605 Hyogo (JP). 渡辺和廣 (WATANABE, Kazuhiro) [JP/JP]; 〒576-0015 大阪府交野市星田西5-5-2-204 Osaka (JP). 七井識成 (NANAI, Norishige) [JP/JP]; 〒573-0036 大阪府枚方市伊加賀北町7-6-312 Osaka (JP). 宇賀治正弥 (UGAJI, Masaya) [JP/JP]; 〒572-0802 大阪府寝屋川市打上919-1 A1107 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03882
- (22) 国際出願日: 2001 年 5 月 9 日 (09.05.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2000-139968 2000 年 5 月 12 日 (12.05.2000) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森垣健一 (MORIGAKI, Kenichi) [JP/JP]; 〒663-8024 兵庫県西宮市
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LITHIUM POLYMER SECONDARY CELL

(54) 発明の名称: リチウムポリマー二次電池



(57) Abstract: A lithium polymer secondary cell comprising a positive electrode containing a lithium-containing composite oxide, a negative electrode containing a material to/from which lithium ions can be added/desorbed, and a separator interposed between the positive and negative electrodes, wherein the following inequalities are satisfied: $W_s < W_n < W_p$; $20 \leq 100W_p / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$; $20 \leq 100W_n / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$; $20 \leq 100W_s / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$; where W_p is the weight of the polymer material of the polymer electrolyte contained in the positive electrode, W_n is the weight of the polymer material of the polymer electrolyte contained in the negative electrode, and W_s is the weight of the polymer material of the polymer electrolyte contained in the separator. Therefore the cycle stability is excellent and the reliability is high.

[続葉有]



(57) 要約:

リチウム含有複合酸化物を含む正極、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な材料を含む負極および前記正極と負極との間に介在するセパレータからなるリチウムポリマー二次電池において、正極に含まれるポリマー電解質を構成するポリマー材料の重量を W_p 、負極に含まれるポリマー電解質を構成するポリマー材料の重量を W_n 、セパレータに含まれるポリマー電解質を構成するポリマー材料の重量を W_s とするとき、 $W_s < W_n < W_p$ 、 $20 \leq 100 W_p / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$ 、 $20 \leq 100 W_n / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$ 、 $20 \leq 100 W_s / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$ を満足させることにより、サイクルの安定性に優れた信頼性の高いリチウムポリマー二次電池を提供する。

明 細 書

リチウムポリマー二次電池

技術分野

本発明は、リチウム含有複合酸化物を含む正極、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な材料を含む負極および前記正極と負極との間に介在するセパレータからなり、正極、負極およびセパレータのそれぞれがポリマー電解質を含んでいるリチウムポリマー二次電池に関する。

背景技術

リチウム含有複合酸化物を正極材料とし、炭素材料を負極材料とし、液状の非水電解質を含むリチウムイオン二次電池は、水溶液系の二次電池に比べて、高電圧であり、エネルギー密度が高く、低温特性に優れている。また、リチウムイオン二次電池は、負極に金属リチウムを用いていないことから、サイクル寿命や安全性にも優れており、急速に実用化されている。

近年では、従来よりも薄型で、軽量の電池の要望に応じて、液状の非水電解質をポリマー材料に保持させたポリマー電解質を含むリチウムポリマー電池も開発されつつある。

しかし、ゲル状のポリマー電解質を含むリチウムポリマー二次電池は、液状の非水電解質を含むリチウムイオン二次電池と比較すると、サイクルの安定性に劣るという問題がある。

例えば、リチウムポリマー二次電池を、室温で、1 C（1時間率）の条件で充放電させた場合、100サイクル目の容量は、当初の80%程度にまで低下することがある。この劣化はリチウムイオン二次電池に比

べて大きいものである。

一方、ポリマー電解質を構成するポリマー材料としては、例えば以下のような材料が提案されている。

特開平3-171567号公報には、非水電解質との相溶性に優れるエチレンオキサイド系高分子が開示されている。しかし、エチレンオキサイド系高分子は、高温でゾル／ゲル転移するため、熱安定性に問題がある。

特開平4-306560号公報には、難燃性で、高いイオン伝導度を示すポリアクリロニトリル系材料が開示されている。しかし、ポリアクリロニトリル系材料と相溶性のよい非水溶媒が限られており、また、得られるゲルの熱安定性に問題がある。

米国特許第5,296,318号には、電気化学的に安定であり、難燃性に優れるフッ化ビニリデン系高分子が開示されている。しかし、フッ化ビニリデン系高分子は、高温で、非水溶媒との親和性が低いという問題がある。

特開昭55-35420号公報には、非水溶媒の保持に優れるポリアクリレート系材料が開示されている。しかし、ポリアクリレート系材料は、電気化学的に不安定といわれている。

各材料において、それぞれの問題点を鑑みた改良技術が提案されているが、顕著な改良に至っていない。

発明の開示

本発明は、リチウムポリマー二次電池において、正極、負極およびセパレータに含まれるポリマー材料の分布を最適にすることにより、サイクルの安定性を改善するものである。

すなわち、本発明は、リチウム含有複合酸化物を含む正極、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な材料を含む負極および前記正極と負極との間に介在するセパレータからなるリチウムポリマー二次電池であって、

前記正極、負極およびセパレータは、ポリマー材料、非水溶媒および溶質からなるポリマー電解質を含んでおり、

前記正極に含まれるポリマー材料の重量を W_p 、前記負極に含まれるポリマー材料の重量を W_n 、前記セパレータに含まれるポリマー材料の重量を W_s とすると、

$$(1) \quad W_s < W_n < W_p$$

$$(2) \quad 20 \leq 100 W_p / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$$

$$(3) \quad 20 \leq 100 W_n / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$$

$$(4) \quad 20 \leq 100 W_s / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$$

を全て満たすことを特徴とするリチウムポリマー二次電池に関する。

負極において、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な材料は、炭素材料、合金、酸化物および窒化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種からなることが好ましい。

前記ポリマー材料は、アクリレート単位およびメタクリレート単位の少なくとも1種ならびにアルキレンオキサイド単位を含む重合体、カーボネイト基を有するポリウレタン、またはフッ化ビニリデン単位を含む重合体からなることが好ましい。これらは単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

正極、負極およびセパレータに含まれるポリマー電解質は、いずれも同一または類似のポリマー材料からなることが好ましい。例えば、ポリマー材料として、フッ化ビニリデンとヘキサフロロプロピレンとの共重合体を用いる場合、正極、負極およびセパレータが、いずれもフッ化ビニリデンとヘキサフロロプロピレンとの共重合体もしくはこれに極めて類似した構造の重合体を含んでいることが好ましい。

なお、以下、ポリマー材料というときは、ポリマー電解質を構成するポリマー材料を意味し、他の機能を有する材料とは区別する。ただし、

例えばポリマー電解質を構成するとともに活物質のバインダーとしても機能するポリマー材料は、ポリマー電解質を構成するポリマー材料として扱う。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明のリチウムポリマー二次電池の一例の縦断面図である。

発明を実施するための最良の形態

従来のリチウムイオン二次電池は、非水溶媒と相溶するポリマー材料を含んでいない。例えば、リチウムイオン二次電池の正極および負極に含まれるバインダーやセパレータの材料としては、非水溶媒に溶解したり、膨潤したりしないポリマー材料が用いられている。したがって、これらの材料により、液状の非水電解質の分布が影響されることはない。

しかし、リチウムポリマー二次電池では、ポリマー電解質を構成するポリマー材料と非水溶媒との親和性が高いことから、非水溶媒と溶質から構成される非水電解質の分布が、ポリマー材料の分布に影響される。すなわち、ポリマー材料が非水電解質を吸収して膨潤するため、ポリマー材料が特定の電池要素に多く分布しすぎると、非水電解質がその要素に局在化する。その結果、他の要素では局部的に非水溶媒が枯渇し、充放電反応が阻害される。また、電極が非水溶媒で膨潤しすぎると、電極内の導電ネットワークが崩れて、活物質粒子が遊離し、電池容量が低減するという問題もある。

ここで、負極材料に例えば黒鉛を用いた場合、充放電反応に伴い、極板が膨張・収縮することが知られている。この負極材料に起因する極板の体積変化を緩和するためには、負極に一定量のポリマー材料を含めることが有効である。しかし、ポリマー電解質を構成するポリマー材料は、

非水溶媒で膨潤するため、極板の膨張が促進され、電池のサイクル特性が損なわれるという問題が生じる。

これを防ぐには、正極やセパレータに含めるポリマー材料を適正量にすることにより、非水電解質が負極に局在することを防ぐことが有効である。これにより、極板の体積変化も均一化され、サイクル特性が向上し、信頼性の高いリチウムポリマー二次電池を得ることができると考えられる。

そこで、本発明のリチウムポリマー二次電池においては、正極に含まれるポリマー電解質を構成するポリマー材料の重量 W_p 、負極に含まれるポリマー電解質を構成するポリマー材料の重量 W_n 、セパレータに含まれるポリマー電解質を構成するポリマー材料の重量 W_s が、

$$(1) \quad W_s < W_n < W_p$$

$$(2) \quad 20 \leq 100 W_p / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$$

$$(3) \quad 20 \leq 100 W_n / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$$

$$(4) \quad 20 \leq 100 W_s / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$$

を全て満たすように制御する。

上記条件(1)～(4)を満たすことにより、電池内において、ポリマー電解質を構成するポリマー材料の分布が最適になり、非水電解質の局在化が抑制され、リチウムポリマー二次電池のサイクル特性も向上する。

非水電解質の電池内における分布を均一にする効果は、正極、負極およびセパレータに含まれる全ポリマー電解質を構成するポリマー材料の重量に対する、正極、負極およびセパレータに含まれるポリマー電解質を構成するポリマー材料の重量の割合を、それぞれ20～45重量%に制御することにより、さらに大きくなる。

以下、本発明のリチウムポリマー二次電池について、図を参照しながら

ら説明する。

図 1 は、平形リチウムポリマー二次電池の一例の縦断面図である。この電池は、1 スタックの極板群および扁平な電池ケース 1 から構成されている。電池ケース 1 としては、樹脂フィルム間にアルミニウム箔を配したラミネートフィルムが一般に用いられる。電池ケース 1 の開口部は、接着用の樹脂 2 で封止されている。樹脂 2 としては、加熱により熔融する熱可塑性樹脂や、熱硬化性樹脂が好ましく用いられる。電池ケース 1 の内部には、正極集電体 3 およびその片面に形成された正極活物質層 4 からなる正極板、無機フィラーを含むセパレータ層 5、ならびに負極集電体 6 およびその両面に形成された負極活物質層 7 からなる負極板で構成される極板群が収容されている。各集電体にはそれぞれリードが形成されており、互いに絶縁された状態で、樹脂 2 を介して、電池ケース 1 の開口部から外部に導出されている。正極集電体 3 としては、アルミニウムが、負極集電体 6 としては、銅が好ましく用いられる。

ここで、正極活物質層 4 に含まれる正極材料としては、例えばリチウム含有複合酸化物が用いられる。また、リチウム含有複合酸化物のなかでは、リチウムコバルト複合酸化物が好ましく用いられる。

一方、負極活物質層 7 に含まれる負極材料としては、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な炭素材料、合金、酸化物、窒化物などが用いられる。これらのうちでは、球状黒鉛が好ましく用いられる。

セパレータ層 5 に含まれる無機フィラーとしては、例えば二酸化珪素微粒子が用いられる。

ただし、本発明においては、非水電解質の分布を均一にすることが重要であり、正極材料、負極材料、セパレータ材料の種類等に制約はない。

正極活物質層 4、負極活物質層 7 およびセパレータ層 5 は、いずれもポリマー電解質を含んでいる。

ポリマー電解質を構成するポリマー材料の種類にも特に制約はないが、例えばアクリレート単位およびメタクリレート単位の少なくとも1種ならびにアルキレンオキサイド単位を含む重合体、カーボネイト基を有するポリウレタン、フッ化ビニリデン単位を含む重合体などが好ましい。

アクリレート単位およびメタクリレート単位の少なくとも1種ならびにアルキレンオキサイド単位を含む重合体としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドまたはこれらのブロック共重合体を主鎖として有し、末端にアクリレート基やメタクリレート基を有する重合体が挙げられる。

カーボネイト基を有するポリウレタンとしては、例えば、カーボネイト基を含むポリオールと脂肪族ジイソシアネートとの反応生成物が挙げられる。

また、フッ化ビニリデン単位を含む重合体としては、例えばフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が挙げられる。

以下、好ましい一態様として、ポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するジメタクリレートをポリマー材料として含む正極板、負極板およびセパレータ層からなる極板群を得る方法について述べる。ここでは、例えば、平均分子量が800～2000、好ましくは1000～1600のジメタクリレートを用いる場合について述べる。

ポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するジメタクリレートは、N-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPという）に溶かして溶液とする。この溶液に、例えば正極材料としてのリチウムコバルト複合酸化物と導電剤としてのアセチレンブラックとを分散させて正極ペーストとする。この正極ペーストに、前記ジメタクリレートの重量に対して約0.5重量%の熱重合開始剤を添加する。熱重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNという）が好

ましく用いられる。このペーストを例えばアルミニウム箔の片面に塗着し、加熱して前記ジメタクリレートと重合させるとともにNMPを除去する。そして、得られた極板を所定寸法に切断することにより、正極板が得られる。

一方、ポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するジメタクリレートのNMP溶液に、例えば負極材料としての球状黒鉛を分散させて負極ペーストとする。この負極ペーストに、前記と同様に熱重合開始剤を添加する。このペーストを例えば銅箔の両面に塗着し、加熱して前記ジメタクリレートと重合させるとともにNMPを除去する。そして、得られた極板を所定寸法に切断することにより、負極板が得られる。

得られた正極板と負極板にそれぞれリードを形成した後、非水溶媒と溶質からなる液状の非水電解質を、真空含浸により、各極板に含ませる。

非水溶媒や溶質の種類にも特に制限はないが、非水溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネートなどが用いられる。これらは2種以上を混合して用いることが好ましい。また、溶質としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 などが用いられる。

非水電解質を含んだ正極板上に、セパレータ層用ペーストを塗着する。セパレータ層用ペーストとしては、例えば、ポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するジメタクリレート、非水溶媒と溶質からなる液状の非水電解質、疎水性を付与した二酸化珪素微粒子、および前記ジメタクリレートの重量に対して約1重量%の熱重合開始剤からなる混合物を用いる。そして、加熱により、正極板上のペーストをゲル化させて、セパレータ層を形成する。次いで、セパレータ層を内側にして、正極板で負極板を挟み込むことにより、極板群が得られる。

得られた極板群を電池ケース内に挿入し、ケースの開口部を封止すれば、リチウムポリマー二次電池が得られる。なお、負極板とセパレータ層との接合を強化するために、負極板の表面にもセパレータ層用ペーストを薄く塗布しておき、電池ケース内に極板群を収容してから加熱してもよい。

以上の説明では、積層式の極板群を用いた平形電池について述べたが、本発明は、ポリマー電解質を含む電池全般に適用可能である。例えば、折り畳み式や捲回式の極板群を用いた電池に本発明を適用することも可能である。

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

実施例 1

正極活物質としてリチウムコバルト複合酸化物 (LiCoO_2) を、負極活物質として球状黒鉛を用い、図 1 に示したような平形リチウムポリマー二次電池を作製した。

正極は以下のようにして作製した。

LiCoO_2 と導電剤としてのアセチレンブラックを重量比 90 : 10 で混合し、ポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するジメタクリレート在所定濃度で含有する NMP 溶液に分散させて、正極ペーストを得た。

ポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するジメタクリレートとしては、一般式：



で表され、平均分子量 1500 のジメタクリレートを用いた。

正極ペーストには、前記ジメタクリレートの重量に対して 0.5 重量 % の AIBN を添加した。このペーストを、アルミニウム箔の片面に塗

着し、80℃で加熱してジメタクリレートを重合させるとともに溶媒を除去し、正極板を得た。

負極は以下のようにして作製した。

球状黒鉛粉末を、上記のポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するジメタクリレートを所定濃度で含有するNMP溶液に分散させて、負極ペーストを得た。負極ペーストにも前記ジメタクリレートの重量に対して0.5重量%のAIBNを添加した。このペーストを銅箔の両面に塗着し、80℃で加熱してジメタクリレートを重合させるとともに溶媒を除去し、負極板を得た。

正極板および負極板には、それぞれリードを接合した。

次に、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比1:3で含む混合溶媒に、溶質としてのLiPF₆を1.5モル/dm³に溶解させて、非水電解質を得た。そして、この非水電解質を真空含浸により正極板と負極板に含ませた。

セパレータ層用ペーストは、上記のポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するジメタクリレートを所定濃度で上記の非水電解質に溶解し、前記ジメタクリレートの重量に対して1重量%のAIBNを添加して調製した。

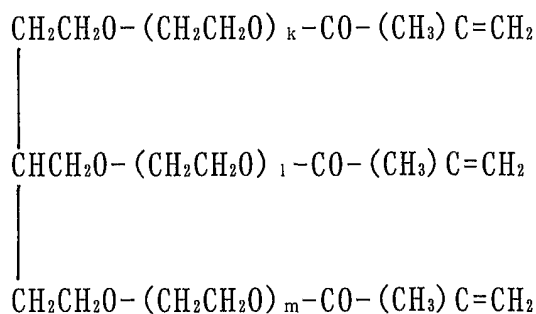
非水電解質を含む正極板の片面に所定量のセパレータ層用ペーストを塗着し、加熱により、正極板上のペーストをゲル化させて、セパレータ層を形成した。そして、電解質を含む負極板の両面にセパレータ層用ペーストを薄く塗布した後、セパレータ層を内側にして、正極板で負極板を挟み込んで極板群を得た。極板群は、樹脂フィルム間にアルミニウム箔を配したラミネートフィルムの電池ケース内に挿入し、その開口部を樹脂で封止した。そして、負極とセパレータ層との接合を強化するために、100℃で電池を加熱した。

この電池の正極板、負極板およびセパレータ層における固形分の組成と重量から求めた前記ジメタクリレートの重量比率は、正極中に 40 重量%、負極中に 35 重量%、セパレータ層中に 25 重量%であった。

実施例 2

負極ペーストには、ポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するジメタクリレートとポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するトリメタクリレートを重量比 3 : 1 で含ませたこと、および各電池構成要素におけるメタクリレートの重量比率を変化させたこと以外、実施例 1 と同様にリチウムポリマー二次電池を作製した。メタクリレートの重量比率は、正極中に 50 重量%、負極中に 30 重量%、セパレータ層中に 20 重量%であった。

ポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するトリメタクリレートとしては、一般式：



で表され、平均分子量 1200 のトリメタクリレートを用いた。

実施例 3

各電池構成要素内のジメタクリレートの重量比率を変化させたこと以外、実施例 1 と同様に電池を作製した。ジメタクリレートの重量比率は、正極中に 42 重量%、負極中に 37 重量%、セパレータ層中に 21 重量%であった。

実施例 4

各電池構成要素内のジメタクリレートの重量比率を変化させたこと以外、実施例 1 と同様に電池を作製した。ジメタクリレートの重量比率は、正極中に 45 重量%、負極中に 30 重量%、セパレータ層中に 25 重量%であった。

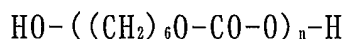
実施例 5

各電池構成要素内のジメタクリレートの重量比率を変化させたこと以外、実施例 1 と同様に電池を作製した。ジメタクリレートの重量比率は、正極中に 37 重量%、負極中に 35 重量%、セパレータ層中に 28 重量%であった。

実施例 6

ポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するジメタクリレートを、所定のカーボネートジオールとヘキサメチレンジイソシアネートとの反応生成物であるウレタンポリマーに代えたこと以外、実施例 1 とほぼ同様に電池を作製した。ウレタンポリマーの重量比率は、正極中に 40 重量%、負極中に 35 重量%、セパレータ層中に 25 重量%であった。

カーボネートジオールとしては、一般式：



で表され、平均分子量 1000 のものを用いた。

ここで、正極ペースト、負極ペーストおよびセパレータ層用ペーストに含まれているカーボネートジオールとヘキサメチレンジイソシアネートとは、それぞれ所定の工程において 80～100℃に加熱された際に、反応してウレタン結合を形成する。その結果、架橋構造を有するウレタ

ンポリマーが生成する。この場合、重合開始剤は不要である。

実施例 7

ポリアルキレンオキサイドを主鎖として有するジメタクリレート、フッ化ビニリデンとヘキサフロロプロピレンの共重合体に代えたこと以外、実施例 1 とほぼ同様に電池を作製した。なお、この実施例の場合、重合開始剤は不要である。

ただし、正極ペースト、負極ペーストおよびセパレータ層用ペーストには、可塑剤としてのジブチルフタレート（以下、DBPという）を添加した。DBPの量は、フッ化ビニリデンとヘキサフロロプロピレンの共重合体 100 重量部あたり、10～500 重量部が適量である。

また、セパレータ層用ペーストは、ポリエチレンテレフタレートのフィルム上に塗着し、乾燥し、切断して、セパレータを形成した。そして、得られたセパレータで負極板を挟み込み、加熱しながら加圧して接合した。次いで、セパレータを両面に配した負極板を正極板で挟み込み、加熱しながら加圧して極板群を得た。次に、極板群に含まれるDBPをジエチルエーテルで抽出して乾燥し、電池ケース内に挿入した。そして、真空下、電池ケース内に非水電解質を注入し、ケースの開口部を封止して、電池を完成した。

ここで用いた非水電解質は、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとを体積比 1 : 3 で含む混合溶媒に、溶質としての LiPF_6 を 1.5 モル / dm^3 で溶解して調製した。

電池内でのフッ化ビニリデンとヘキサフロロプロピレンの共重合体の重量比率は、正極中に 43 重量%、負極中に 36 重量%、セパレータ層中に 21 重量%であった。

比較例 1

各電池構成要素内のジメタクリレートの重量比率を変化させたこと以外、実施例 1 と同様に電池を作製した。ジメタクリレートの重量比率は、正極中に 15 重量%、負極中に 55 重量%、セパレータ層中に 30 重量%であった。

比較例 2

各電池構成要素内のジメタクリレートの重量比率を変化させたこと以外、実施例 1 と同様に電池を作製した。ジメタクリレートの重量比率は、正極中に 55 重量%、負極中に 15 重量%、セパレータ層中に 30 重量%であった。

比較例 3

各電池構成要素内のウレタンポリマーの重量比率を変化させたこと以外、実施例 6 と同様に電池を作製した。ウレタンポリマーの重量比率は、正極中に 45 重量%、負極中に 40 重量%、セパレータ層中に 15 重量%であった。

比較例 4

各電池構成要素内のフッ化ビニリデンとヘキサフロロプロピレンの共重合体の重量比率を変化させたこと以外、実施例 7 と同様に電池を作製した。フッ化ビニリデンとヘキサフロロプロピレンの共重合体の重量比率は、正極中に 20 重量%、負極中に 25 重量%、セパレータ層中に 55 重量%であった。

実施例 1 ～ 7 と比較例 1 ～ 4 で得た電池を、それぞれ 20℃で、充電

終止電圧 4.2 V、放電終止電圧 3.0 V、1 時間率の定電流で、充放電サイクルを行った。そして、100 サイクル後の各電池の容量維持率を求めた。結果を表 1 に示す。

表 1

	ポリマー材料の重量比率（重量％）			ポリマー材料の種類	容量維持率（％）
	正極中	負極中	セパレータ層中		
実施例 1	40	35	25	ポリアクリレート系	91
実施例 2	50	30	20	ポリアクリレート系	86
実施例 3	42	37	21	ポリアクリレート系	88
実施例 4	45	30	25	ポリアクリレート系	87
実施例 5	37	35	28	ポリアクリレート系	86
実施例 6	40	35	25	ポリウレタン系	87
実施例 7	43	36	21	フッ化ビニリデン系	92
比較例 1	15	55	30	ポリアクリレート系	76
比較例 2	55	15	30	ポリアクリレート系	70
比較例 3	45	40	15	ポリウレタン系	68
比較例 4	20	25	55	フッ化ビニリデン系	80

表 1 より明らかなように、実施例の電池は、ポリマー材料の種類にかかわらず、いずれも 85 % 以上の容量維持率を示している。このことから、電池内のポリマー電解質を構成するポリマー材料の重量比率を、正極＞負極＞セパレータ層の順に多くし、かつ、正極、負極およびセパレータ層における前記ポリマー材料の量を全体の 20 ～ 50 重量％の範囲内とすることにより、電池のサイクル安定性が向上することがわかる。これは、電池内のポリマー電解質の分布が均一化されたためと考えられる。また、表 1 の結果から、 $100W_p / (W_p + W_n + W_s)$ と $100W_n / (W_p + W_n + W_s)$ との差は、5 ～ 7（重量％）であることが特に好ましいことがわかる。

なお、本実施例では、正極材料に $LiCoO_2$ を、負極材料に球状黒鉛

を用いているが、正極材料および負極材料に上記以外のものを用いても、同様の効果が得られると考えられる。例えば、正極材料には、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiV_3O_8 などを単独で、または組合せて用いることも可能である。また、負極材料には、天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛化炭素繊維などの炭素材料、 Si 、 Sn 、 Al 、 B 、 Ge 、 P 、 Pb などからなる合金または酸化物、 Li_3N 、 $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$ などの窒化物を用いることも可能である。

産業上の利用の可能性

以上のように、電池内でのポリマー材料の重量比率を所定の比率に制御することにより、電池内におけるポリマー電解質の局在化を抑制し、均一に分布させることが可能になり、充放電サイクル時における電極の不均一な体積変化を抑制することができる。その結果、サイクルの安定性に優れた信頼性の高いリチウムポリマー二次電池を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. リチウム含有複合酸化物を含む正極、リチウムイオンの挿入・脱離が可能な材料を含む負極および前記正極と負極との間に介在するセパレータからなるリチウムポリマー二次電池であって、

前記正極、負極およびセパレータは、ポリマー材料、非水溶媒および溶質からなるポリマー電解質を含んでおり、

前記正極に含まれるポリマー材料の重量を W_p 、前記負極に含まれるポリマー材料の重量を W_n 、前記セパレータに含まれるポリマー材料の重量を W_s とすると、

$$(1) \quad W_s < W_n < W_p$$

$$(2) \quad 20 \leq 100 W_p / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$$

$$(3) \quad 20 \leq 100 W_n / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$$

$$(4) \quad 20 \leq 100 W_s / (W_p + W_n + W_s) \leq 50$$

を全て満たすことを特徴とするリチウムポリマー二次電池。

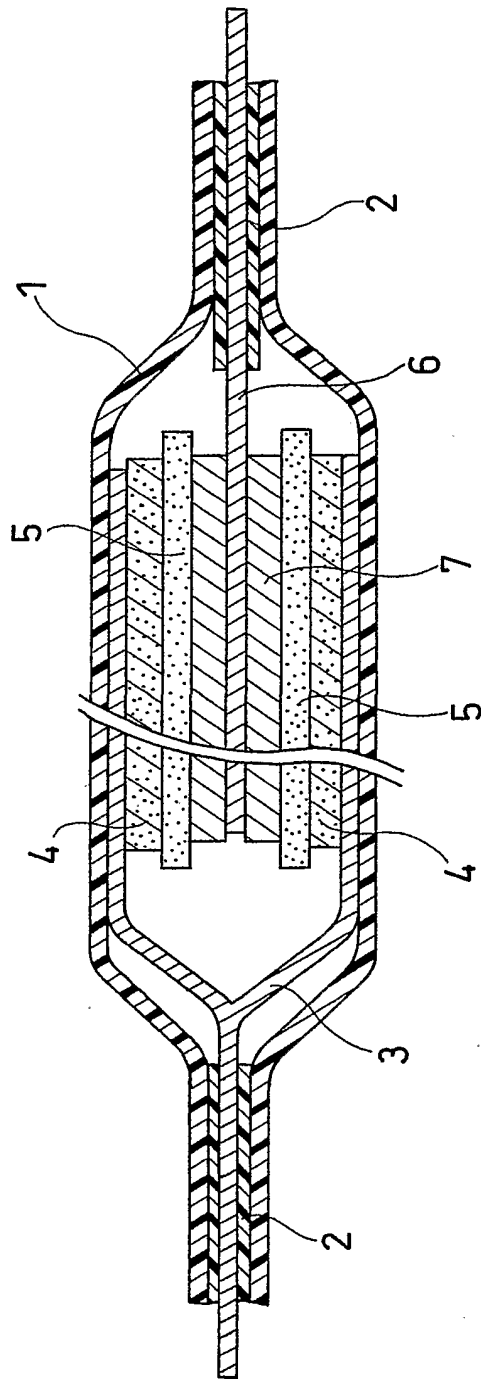
2. リチウムイオンの挿入・脱離が可能な材料が、炭素材料、合金、酸化物および窒化物よりなる群から選ばれた少なくとも1種からなる請求の範囲第1項に記載のリチウムポリマー二次電池。

3. 前記ポリマー材料が、アクリレート単位およびメタクリレート単位の少なくとも1種ならびにアルキレンオキサイド単位を含む請求の範囲第1項に記載のリチウムポリマー二次電池。

4. 前記ポリマー材料が、カーボネイト基を有するポリウレタンからなる請求の範囲第1項に記載のリチウムポリマー二次電池。

5. 前記ポリマー材料が、フッ化ビニリデン単位を含む請求の範囲第1項に記載のリチウムポリマー二次電池。

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03882

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl.⁷ H01M 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01M 10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 938150 A2 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 August, 1999 (25.08.99), Full text & JP 11-307101 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 05 November, 1999 (05.11.99), Full text	1-5
PA	JP 2001-68158 A (Yuasa Corporation), 16 March, 2001 (16.03.01), Full text (Family: none)	1-5
A	EP 822608 A2 (Samsung Electronics Co., Ltd.), 04 February, 1998 (04.02.98), Full text & US 5952126 A 14 September, 1999 (14.09.99), Full text & JP 10-116516 A (Samsung Electron Co., Ltd.), 06 May, 1998 (06.05.98), Full text	2, 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 July, 2001 (30.07.01)Date of mailing of the international search report
07 August, 2001 (07.08.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03882

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1001477 A1 (Sony Corporation), 17 May, 2000 (17.05.00), Full text & JP 11-312536 A (Sony Corporation), 09 November, 1999 (09.11.99), Full text	2, 5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2001年

日本国登録実用新案公報 1994-2001年

日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 938150 A2 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD) 25. 8月. 1999 (25. 08. 99), 全文 & JP 11-307101 A (松下電器産業株式会社) 5. 11月. 1999 (05. 11. 99), 全文	1-5
PA	JP 2001-68158 A (株式会社ユアサコーポレーション) 16. 3月. 2001 (16. 03. 01), 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 07. 01

国際調査報告の発送日

07.08.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

青木 千歌子



4X

3033

電話番号 03-3581-1101 内線 3434

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 822608 A2 (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD) 4. 2月. 1998 (04. 02. 98), 全文 & US 5952 126 A, 14. 9月. 1999 (14. 09. 99), 全文 & JP 10-116516 A (三星電子株式会社) 6. 5 月. 1998 (06. 05. 98), 全文	2, 3
A	EP 1001477 A1 (SONY CORPORATION) 17. 5月. 2 000 (17. 05. 00), 全文 & JP 11-31253 6 A (ソニー株式会社) 9. 11月. 1999 (09. 11. 9 9), 全文	2, 5