

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01M 10/40

H01M 4/02 H01M 4/04

H01M 4/58



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02807102.6

[43] 公开日 2004 年 9 月 8 日

[11] 公开号 CN 1528028A

[22] 申请日 2002.3.25 [21] 申请号 02807102.6

[30] 优先权

[32] 2001.3.27 [33] JP [31] 90865/2001

[32] 2001.4.20 [33] JP [31] 122095/2001

[86] 国际申请 PCT/JP2002/002872 2002.3.25

[87] 国际公布 WO2002/078114 日 2002.10.3

[85] 进入国家阶段日期 2003.9.23

[71] 申请人 夏普株式会社

地址 日本大阪府大阪市

[72] 发明人 西岛主明 虎太直人 西村直人

见立武仁

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

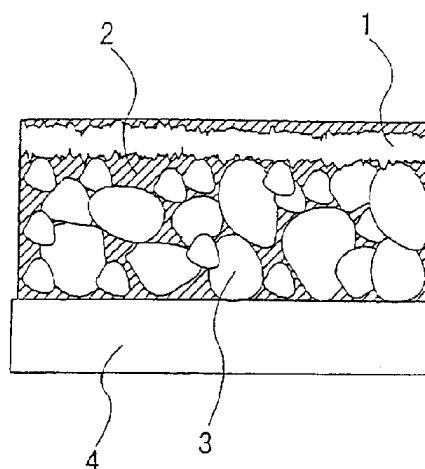
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 4 页 说明书 45 页 附图 9 页

[54] 发明名称 锂聚合物二次电池及其制造方法

[57] 摘要

本发明提供锂聚合物二次电池，正极和负极之间具有固体电解质，其中固体电解质由和正极或负极形成为一体、且透光率为 50% 以上的多孔材料、有机电解液和高分子构成。还提供一种制造方法，包括下列步骤：用含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍正极材料和负极材料中任一方和多孔材料，或者用含有聚合性单体、锂盐、热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍另一方电极材料，将一方电极材料和多孔材料粘贴，然后在 30 ~ 100℃ 温度范围下照射光，进行第一次聚合，进一步粘贴另一方电极材料，然后在 30 ~ 100℃ 温度范围下加热，进行第二次聚合。



ISSN 1008-4274

1. 一种锂聚合物二次电池，在正极和负极之间具有固体电解质，其中，固体电解质由和正极或负极形成为一体且透光率为 50% 以上的多孔材料、有机电解液和高分子构成。

2. 根据权利要求 1 所述的锂聚合物二次电池，其中多孔材料的表面上具有 1~5 μm 的凹凸。

3. 根据权利要求 1 所述的锂聚合物二次电池，其中多孔材料具有 5~100 μm 的厚度。

4. 根据权利要求 1 所述的锂聚合物二次电池，其中多孔材料是无无纺布。

5. 根据权利要求 4 所述的锂聚合物二次电池，其中无纺布由聚酯类聚合物构成。

6. 根据权利要求 1 所述的锂聚合物二次电池，其中负极含有在石墨粒子表面附着了非晶碳的碳材料作为负极活性物质。

7. 一种锂聚合物二次电池，正极和负极之间介入了由透光率为 50% 以上的多孔材料支撑的固体电解质层，该电池是通过下列步骤得到的：用组成相同或不同的至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍成型的正极材料和负极材料的至少一方电极材料及固体电解质层用多孔材料；使多孔材料与正极材料或负极材料成为一体，在 30~100℃ 温度范围下照射光，进行第一次聚合；将正极材料和负极材料粘贴，以在该阶段在正极材料和负极材料之间介入固体电解质；然后在 30~100℃ 温度范围下加热，进行第二次聚合。

8. 根据权利要求 7 所述的锂聚合物二次电池, 其中负极含有在石墨粒子表面附着了非晶碳的碳材料作为负极活性物质。

5 9. 一种锂聚合物二次电池, 正极和负极之间介入了由透光率为 50 % 以上的多孔材料支撑的固体电解质层, 该电池是通过下列步骤得到的: 用组成相同或不同的至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍成型的正极材料

10 和负极材料中任一方电极材料及固体电解质层用多孔材料; 用至少含有聚合性单体、锂盐及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍另一方电极材料; 将一方电极材料和多孔材料粘贴; 然后在 30~100℃温度范围下照射光, 进行第一次聚合; 进一步粘贴另一方电极材料, 以在该阶段在正极材料和负极材料之间介入固体电解质; 然后在 30~100℃温度范围下加热, 进行第二次聚合。

15

10. 根据权利要求 9 所述的锂聚合物二次电池, 其中负极含有在石墨粒子表面附着了非晶碳的碳材料作为负极活性物质。

20 11. 一种制造正极和负极之间介入了由多孔材料支撑的固体电解质层的锂聚合物二次电池的方法, 该方法包括下列步骤: 用组成相同或不同的至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍成型的正极材料和负极材料的至少一方电极材料及固体电解质层用多孔材料; 在 30~100℃温度范围下照射光, 进行第一次聚合; 在该阶段在正极材料和负极材料之间

25 介入固体电解质后予以粘贴; 然后在 30~100℃温度范围下加热, 进行第二次聚合。

12. 根据权利要求 11 所述的制造锂聚合物二次电池的方法, 其中混合前体溶液含有有机溶剂。

30

13. 根据权利要求 11 所述的制造锂聚合物二次电池的方法，其中光聚合引发剂为 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、或双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦。

5

14. 根据权利要求 11 所述的制造锂聚合物二次电池的方法，其中光是紫外线。

15. 根据权利要求 11 所述的制造锂聚合物二次电池的方法，其中热聚合引发剂为过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化间甲苯甲酰·苯甲酰、或过氧化 3,5,5-三甲基己酰。

10

16. 根据权利要求 11 所述的制造锂聚合物二次电池的方法，其中分别用组成不同的混合前体溶液浸渍正极材料和负极材料。

15

17. 根据权利要求 11 所述的制造锂聚合物二次电池的方法，其中负极含有在石墨粒子表面附着了非晶碳的碳材料作为负极活性物质。

18. 通过权利要求 11 所述的制造方法得到的锂聚合物二次电池。

20

19. 一种制造正极和负极之间介入了由多孔材料支撑的固体电解质层的锂聚合物二次电池的方法，该方法包括下面的步骤：用组成相同或不同的至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍成型的正极材料和负极材料中任一方电极材料及固体电解质层用多孔材料；用至少含有聚合性单体、锂盐及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍另一方电极材料；将一方电极材料和多孔材料粘贴；然后在 30~100℃温度范围下照射光，进行第一次聚合；为了在该阶段在正极材料和负极材料之间介入固体电解质，进一步粘贴另一方电极材料；然后在 30~

25

30

100℃温度范围下加热，进行第二次聚合。

20. 根据权利要求 19 所述的制造锂聚合物二次电池的方法，其中混合前体溶液含有有机溶剂。

5

21. 根据权利要求 19 所述的制造锂聚合物二次电池的方法，其中光聚合引发剂为 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、或双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦。

10

22. 根据权利要求 19 所述的制造锂聚合物二次电池的方法，其中光是紫外线。

23. 根据权利要求 19 所述的锂聚合物二次电池的制造方法，其中热聚合引发剂为过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化间甲苯甲酰·苯甲酰、或过氧化 3,5,5-三甲基己酰。

15

24. 根据权利要求 19 所述的制造锂聚合物二次电池的方法，其中分别用组成不同的混合前体溶液浸渍正极材料和负极材料。

20

25. 根据权利要求 19 所述的制造锂聚合物二次电池的方法，其中负极含有在石墨粒子表面附着了非晶碳的碳材料作为负极活性物质。

25

26. 通过权利要求 19 所述的制造方法得到的锂聚合物二次电池。

锂聚合物二次电池及其制造方法

5 技术领域

本发明涉及一种具有安全性和循环特性优良的固体电解质的锂聚合物二次电池，还涉及一种具有优良的电池特性和高负荷特性，特别是具有优良的循环特性，并且电池特性的稳定性优良的锂聚合物二次电池及其制造方法。

10

背景技术

作为便携式设备用电源，从经济性等方面考虑多使用二次电池。二次电池有多种多样，现在使用最普遍的是镍镉电池，最近开始普及镍氢电池。锂二次电池的输出电压比镍镉电池和镍氢电池高，而且能量密度高，所以开始成为二次电池中的主力。该锂二次电池的基本构成要素是钴酸锂 LiCoO_2 、镍酸锂 LiNiO_2 、这些的固溶体 $\text{Li}(\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_2$ 或具有尖晶石型结构的 LiMn_2O_4 等正极活性物质、像石墨那样的碳材料等负极活性物质、以及以液体有机化合物为溶剂，以锂化合物为溶质的有机电解液。

20

近年来，正在进行替代有机电解液使用固体电解质的锂二次电池的研究。该电池具有可以做到电池薄型化等特征，该电池的电解质是固体，即使不象现在的锂二次电池那样用金属罐等完全密封，也可以用树脂薄膜等简便密封，且没有漏液之忧。

25

固体电解质有各种各样，近年来，作为满足电池所要求性能的固体电解质，利用高分子来保持将锂盐等溶解于有机溶剂而成的有机电解液的凝胶状固体电解质备受注目。该凝胶状固体电解质可以分为凝胶型（物理凝胶）和聚合型（化学凝胶）两类，凝胶型是在以聚偏氟乙烯（PVdF）为代表的氟系高分子和聚丙烯腈（PAN）等高分子中浸

30

5 渍将锂盐等溶解在有机溶剂中而得到的有机电解液而形成的，聚合型是把至少具有一种以上不饱和双键的聚合性单体和将锂盐等溶解于有机溶剂而得到的有机电解液进行混合，对混合溶液施加热和光等能量使其聚合而形成的。这些锂聚合物二次电池具有可以做到薄型化、大面积化的特点。

10 锂聚合物二次电池通常是通过层压数层正极和负极的组合而制得的。制造这种层压型锂聚合物二次电池时，最成问题的是有机电解液的浸渍方法。上述的物理凝胶和化学凝胶均是层压电极，使它们之间浸渍有机电解液后，进行有机电解液的固体化。但是，使电极中浸渍上有机电解液是非常困难的，因此很难制造大面积电池。所以，为了制造大面积电池，使电极单独浸渍有机电解液后，施加热和光等能量，使有机电解液中的聚合性单体聚合而固体化的化学凝胶固体电解质的制造方法，被认为是最有希望的。

15

但是，上述制得化学凝胶固体电解质的方法也有几个问题。例如，层压具有用热或光个别聚合（固化）而成的固体电解质的电极来制造电池时，具有电极之间不能牢靠地粘着，不能确保电池的物理强度，电池重复使用性能劣化的问题。

20

另外，构成锂聚合物二次电池时，需要形成使锂离子在正极和负极间移动的电解质层。该电解质层为了防止电池内部短路，需要一定厚度和强度，通常电解质层内使用多孔体作为结构材料。

25

这种锂聚合物二次电池可以用以下方法制造：预先形成由作为结构材料的多孔体和固体化固体电解质构成的固体电解质层，并将其夹持在正极和负极之间。但是，这种方法也不能解决电池重复使用时性能劣化的问题。

30

另外，上述锂聚合物二次电池还可以用以下方法制造：把作为结

5 构材料的多孔体配置在电极表面，使多孔体和电极浸渍有机电解液后，使有机电解液中的聚合性单体聚合（固化）。但是，该方法是通过结构材料来吸收光，所以具有电极的凝胶固化不充分的问题。另外，凝胶通过结构材料被物理隔离，所以会产生不能充分确保电极和电解质层的界面强度的问题。

10 以往，曾尝试把无纺布用作锂聚合物二次电池的电解质层的多孔体。例如，特开平 11-260336 号公报公开的技术使用具有特定纤维体系、孔隙率及厚度的无纺布，特开 2000-113872 号公报公开的技术使用具有特定网眼(目付け)的无纺布，特开 2000-228220 号公报公开的技术使用具有特定维卡软化温度的无纺布，特开 2001-52742 号公报公开的技术使用具有特定厚度、网眼及重量的无纺布。

15 但是，即使运用这些技术也不能解决上述问题。

20 如上所述，与其他电池比，锂聚合物二次电池的理论能量密度非常高，可以做到小型轻量，因此正在进行将其用作便携式电子设备等的电源的研究开发。但是，伴随便携式电子设备的高性能化，进一步被要求轻量化、薄型化。另外，移动电话等设备要求对非常多的重复充电・放电循环具有可靠性、安全性。

25 以往的锂聚合物二次电池，使用在有机溶剂中溶解锂盐形成的有机电解液作为正极和负极间的电解质，为维持对漏液等的可靠性，用铁和铝罐作为外壳材料（外装材）。因此，锂二次电池的重量和厚度受该外壳材料即金属罐的重量及厚度的限制。

30 如前所述，现在也正在进行电解质中不使用液体的锂聚合物二次电池的开发。锂聚合物二次电池是使用固体电解质，即锂离子传导性聚合物或锂离子传导性凝胶等固体电解质的电池。电解质是固体的，所以电池容易密封，外壳材料可以使用铝层压板（アルミラミネート）

树脂薄膜等非常轻又薄的材料，可以使电池进一步轻量化、薄型化。

5 上述的锂离子传导性聚合物或锂离子传导性凝胶多使用使聚合性单体含有锂盐及必要时含有有机溶剂，进行三维聚合（交联）而制得的方法。该方法利用通过放射线、紫外线等光照射而进行的聚合反应、通过加热进行的聚合反应等。

10 特开平 5-290885 号公报公开了利用电子线等电离性放射线形成电极和电解质的方法。电子线的透过性好，所以即使复合电极内部也能形成优良的高分子固体电解质。但是，具有在电极厚度方向上容易产生聚合状态不同的部分，难以做到充分交联的问题。另外，还具有电离性放射线发生装置昂贵的问题。

15 特开平 10-204109 号公报公开的方法是，利用紫外线、可见光线等活性光线，对具有特定结构的活性光聚合性化合物和具有特定结构的活性光聚合引发剂进行组合，来形成高分子固体电解质。采用该方法，能够获得聚合性优良、即使聚合引发剂的添加量少时也能进行聚合反应、且残存双键和残存副产物少的稳定高分子固体电解质，能获得寿命长、可靠性优良的电池。但是，形成各个电极、电解质层时，
20 由于是一步聚合反应，紫外线不易透过电极内部，所以具有难以做到充分交联的问题。

25 特开平 11-147989 号公报公开的方法是，对受热易发生聚合反应的热聚合引发剂和聚合性化合物进行组合，即使在活性光线触及不到的复合电极内部也能形成优良的高分子固体电解质凝胶。采用该方法可以获得寿命长且可靠性优良的电池。但是，形成各个电极、电解质层时，由于是一步聚合方法，而且利用热进行的聚合与利用紫外线照射进行的聚合比较，特别是对于固体电解质聚合物凝胶，具有装配电
30 池时电池内的短路产生率变高的问题。

特开平 11-185814 号公报记载的内容是，在由通过用电离辐射产生的游离基聚合而形成的高分子固体电解质和发电器件构成的锂电池中，使电解质中含有热聚合引发剂。该锂电池利用电离辐射来聚合并固定接近表面的部分聚合性单体，然后利用热量来聚合离开该表面的部分未反应的聚合性单体，由此来减少成为电池劣化原因的未反应聚合性单体。但是，利用电离辐射进行聚合时，利用活性化能量较小的热量进行聚合反应，具有产生交联密度等的变动，并由此诱发电池特性变动的问题。另外，还有电离辐射发产生装置昂贵的问题。

特开平 9-129246 号公报公开的方法是两步聚合方法，把添加了光聚合引发剂和热聚合引发剂的聚合性单体和锂盐的混合物流延到正极上，在照射数分钟紫外线进行光聚合后，进行热聚合，从而形成在正极和负极之间设有高分子固体电解质的固体电解质电池。采用该方法，未反应的聚合性单体变少，但由于进行数分钟的紫外线照射，使温度上升，锂盐分解或热聚合引发剂可能开始反应，所以具有会影响电池性能的问题。

发明的公开

本发明的目的是，提供一种具有安全性和循环特性优良的固体电解质的锂聚合物二次电池。

本发明的目的是提供一种锂聚合物二次电池，其减少了成为复合电极内部的固体电解质的未反应的聚合性单体及未反应的聚合引发剂的量，同时提高了正极层/固体电解质层/负极层的各界面的粘着性，具有优良的电池特性及高负荷特性，特别具有优良的循环特性，并且电池特性的稳定性优良。

这样，根据本发明提供的锂聚合物二次电池（发明 1），正极和负极之间具有固体电解质，其中固体电解质由与正极或负极形成为一体、且透光率为 50% 以上的多孔材料、有机电解液和高分子构成。

另外, 根据本发明, 可以提供 (发明 2)

(1) 一种锂聚合物二次电池, 正极和负极之间介入了由透光率为 50% 以上的多孔材料支撑的固体电解质层, 该电池是通过下列步骤得到的: 用组成相同或不同的至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍成型的正极材料和负极材料的至少一方电极材料及固体电解质层用多孔材料; 使多孔材料与正极材料或负极材料成为一体; 在 30~100℃ 温度范围下照射光, 进行第一次聚合; 为了在该阶段使正极材料和负极材料之间介入固体电解质, 将正极材料和负极材料粘贴 (貼り合わせ); 然后在 30~100℃ 温度范围下加热, 进行第二次聚合; 以及

(2) 一种锂聚合物二次电池, 正极和负极之间介入了由透光率为 50% 以上的多孔材料支撑的固体电解质层, 该电池是通过下列步骤得到的: 用组成相同或不同的至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍成型的正极材料和负极材料中任一方电极材料及固体电解质层用多孔材料; 用至少含有聚合性单体、锂盐及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍另一方电极材料; 将一方电极材料和多孔材料粘贴; 然后在 30~100℃ 温度范围下照射光, 进行第一次聚合; 为了在该阶段在正极材料和负极材料之间介入固体电解质, 进一步粘贴另一方电极材料; 然后在 30~100℃ 温度范围下加热, 进行第二次聚合。

另外, 根据本发明, 还可以提供 (发明 3)

(1) 一种制造正极和负极之间介入了由多孔材料支撑的固体电解质层的锂聚合物二次电池的方法, 该方法包括下列步骤: 用组成相同或不同的至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍成型的正极材料和负极材料中至少一方电极材料及固体电解质层用多孔材料; 使多孔材料与正极材料或负极材料成为一体; 在 30~100℃ 温度范围下照射光, 进行第一次聚合; 在该阶段使正极材料和负极材料之间介入固体电解质后予

以粘贴；然后在 30~100℃温度范围下加热，进行第二次聚合；以及

5 (2) 一种制造正极和负极之间介入了由多孔材料支撑的固体电解质层的锂聚合物二次电池的方法，该方法包括下列步骤：用组成相同或不同的至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍成型的正极材料和负极材料中任一方电极材料及固体电解质层用多孔材料；用至少含有聚合性单体、锂盐及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍另一方电极材料；将一方电极材料和多孔材料粘贴；然后在 30~100℃温度范围下照射光，进行第一次聚合；为了在该阶段使正极材料和负极材料之间介入固体电解质，进一步粘贴另一方电极材料；然后在 30~100℃温度范围下加热，进行第二次聚合。

此外，根据本发明，可以提供由上述制造方法制得的锂聚合物二次电池。

15

附图说明

图 1 是表示本发明的锂聚合物二次电池的基本结构的概略截面图。

20 图 2 是表示本发明的实施例 1 制得的板状锂聚合物二次电池的概略图。

图 3 是表示本发明的其他锂聚合物二次电池的基本结构的概略截面图。

图 4 是表示实施例 11 及比较例 6~10 制得的板状锂聚合物二次电池的充放电试验结果（电流值和放电容量的关系）的曲线图。

25 图 5 是表示实施例 11~14 及比较例 11 制得的板状锂聚合物二次电池的循环特性（循环次数和放电容量的关系）的曲线图。

图 6 是表示实施例 15~19 制得的板状锂聚合物二次电池的循环特性（循环次数和放电容量的关系）的曲线图。

30 图 7 是表示实施例 20~23 制得的板状锂聚合物二次电池的循环特性（循环次数和放电容量的关系）的曲线图。

图 8 是表示实施例 11、24 制得的板状锂聚合物二次电池的充放电试验结果（电流值和放电容量的关系）的曲线图。

图 9 是表示实施例 11、25 制得的板状锂聚合物二次电池的循环特性（循环次数和放电容量的关系）的曲线图。

5 图 10 是表示实施例 15、26 制得的板状锂聚合物二次电池的循环特性（循环次数和放电容量的关系）的曲线图。

实施发明的方式

10 在发明 1 的锂聚合物二次电池中，在电极表面预先配置了多孔材料后，用混合前体溶液浸渍，通过照射光使多孔材料中的混合前体溶液和电极表面的混合前体溶液同时固化（聚合），形成固体电解质层。用于固化混合前体溶液的光（可见光、紫外线）透过多孔材料时的透光率为 50% 以上，优选尽可能大。这样，多孔材料侧和电极侧浸渍的混合前体溶液均能充分固体化，充分进行有机电解液的固体化，结果，
15 提高了电池的循环特性。另外，多孔材料的表面具有 $1\sim 5\mu\text{m}$ 的凹凸（表面粗糙度），所以提高了电极表面和固体电解质层的物理强度。

图 1 是表示本发明的锂聚合物二次电池的基本结构的概略截面图。图中的 1 表示多孔材料，2 表示固体电解质，3 表示电极活性物质（电极材料），4 表示集电器。
20

本发明的固体电解质中的多孔材料只要透光率为 50% 以上，就不作特别限定。透光率不足 50% 时，电极上的固化（固体化）不能充分进行，固体电解质的强度不充分，电池性能劣化，是不理想的。可以进一步实现的透光率范围优选 75% 以上。
25

本发明的固体电解质中的多孔材料表面具有 $1\sim 5\mu\text{m}$ 的凹凸。多孔表面材料的凹凸不足 $1\mu\text{m}$ 时，固体电解质和电极的物理粘结强度变弱，是不理想的。另外，凹凸超过 $5\mu\text{m}$ 时，固体电解质和电极的物理
30 粘结强度充分，但固体电解质层的厚度容易不均匀，是不理想的。固

体电解质层的厚度不均匀时，电流集中在固体电解质层厚度薄的部分，电极内的特定部分遭受负荷，电极局部产生劣化。

5 多孔材料可以使用由聚乙烯及/或聚丙烯形成的聚合物纤维、微多孔膜隔板等多孔材料。但是，上述材料需要在其表面形成适合本发明的凹凸的工序，增加了成本。因此，作为多孔材料，优选无纺布。无纺布的材质优选对于固体电解质形成用混合前体溶液中包含的有机溶剂不溶解或不膨润的材质。具体而言，有聚酯类聚合物、聚烯烃类聚合物及醚类聚合物等有机材料，以及玻璃等无机材料。这些材料中，
10 从不易降低电池性能的观点看，也是特别优选以聚酯类聚合物为原料的无纺布。

多孔材料具有 $5\sim 100\mu\text{m}$ 的厚度，优选厚度为 $10\sim 50\mu\text{m}$ 。多孔材料的厚度不足 $5\mu\text{m}$ 时，会产生固体电解质层厚度为零的部分，产生
15 电池内部短路，是不理想的。另外，厚度超过 $100\mu\text{m}$ 时，会降低电池的能量密度，所以是不理想的。

多孔材料优选具有 60% 以上的孔隙率。孔隙率小时，会减少锂离子的扩散路径，降低电池性能，所以是不理想的。

20

多孔材料优选具有 $1\sim 500\text{sec}/\text{cm}^3$ 的透气度。透气度不足 $1\text{sec}/\text{cm}^3$ 时，得不到充分的离子传导度，所以是不理想的。透气度超过 $500\text{sec}/\text{cm}^3$ 时，机械强度不充分，容易引发电池短路，所以是不理想的。

25 下面，详细叙述本发明。

本发明的锂聚合物二次电池的固体电解质是通过把用于固体化的聚合性单体、作为溶质的含锂盐的有机溶剂（有机电解液）、必要时用于促进固体化的聚合引发剂进行混合，调制成混合前体溶液（以下
30 称为“前体溶液”或“プレカーサー溶液”），利用交联反应或聚合反

应使其固体化而形成的。

5 前体溶液的聚合性单体有环氧乙烷、环氧丙烷、末端基具有丙烯酰基、甲基丙烯酰基、芳基等的化合物等。特别是为使聚合体形成三维交联凝胶结构，聚合部位优选是多官能。这些聚合性单体可以使用一种、或两种以上组合使用。通过混合具有单官能团的聚合性单体和具有多官能团的聚合性单体，可以形成多种多样的交联、非交联结构的固体电解质。

10 前体溶液的聚合性单体的混合量如果过少，将难以固体化，所以是不理想的，而过多时又会损害固体电解质中的离子导电率，所以是不理想的。聚合性单体的混合量相对于聚合性单体和锂盐的总量，以体积分数计优选为 1~50%，特别优选 1~10%。

15 前体溶液的有机溶剂有碳酸亚丙基酯、碳酸亚乙酯（EC）、碳酸 1,2-亚丁基酯等环状碳酸酯类；碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯等链状碳酸酯类； γ -丁内酯（GBL）、 γ -戊内酯、 δ -戊内酯等内酯类；四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二氧戊烷等环状醚类；二乙基醚、二甲氧基乙烷、二乙氧基乙烷、甲氧基乙氧基乙烷等醚类；二甲基亚砷、
20 甲基二甘醇二甲醚、乙基二甘醇二甲醚等二甘醇二甲醚类；乙二醇、甲基溶纤剂、甘油等醇类； γ -ブチロラクトン、N-乙基甲酰胺、N-乙腈、丙腈、甲氧基乙腈、3-甲氧基丙腈等腈类；N-甲基-N-二乙基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、N-乙基乙酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮等酰胺类；环丁砜、3-甲基环丁砜等环丁砜类；
25 甲酸甲酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯等酯类；磷酸三甲酯、磷酸三乙酯等磷酸酯类等。这些溶剂可以使用一种、或两种以上的组合，例如，EC 和 GBL 的混合溶剂。

30 前体溶液的有机溶剂中如果含有水分，在电池充放电时，水分和溶剂产生副反应，所以会降低电池自身的效率和循环寿命，产生气体

发生等问题。因此，有机溶剂中含有的水分需要尽量少，其含有量优选 1000ppm 以下，更优选 100ppm 以下。所以，根据需要优选利用使用了分子筛、碱金属、碱土类金属、氢化钙等碱金属的氢化物、或利用使用铝等的公知脱水方法对有机溶剂进行处理。

5

前体溶液的溶质有高氯酸锂 (LiClO_4)、氟硼酸锂 (LiBF_4)、六氟磷酸锂 (LiPF_6)、六氟化砷锂、三氟甲磺酸锂 (LiCF_3SO_4)、卤化锂、氯铝酸锂、双氟甲磺酰亚胺锂 (リチウムビスフルオロメタンスルホンイミド) 等锂盐，可以使用其中的至少一种以上。

10

配置在正极侧、负极侧以及它们之间的固体电解质，可以使用不同的溶质，也可以按不同的混合比使用。前体溶液的溶质浓度是 1.0~3.5mol/l，特别优选 1.0~2.75mol/l。

15

为了促进交联反应或聚合反应也可向前体溶液中添加的聚合引发剂有氧磷类、苯乙酮类、二苯甲酮类、 α -羟基酮类、ミヒラ？酮类、苯甲基类、苯偶姻类、苯偶姻醚类、苄基二甲基缩酮类等化合物这样的光聚合引发剂。这些引发剂可以使用一种、或两种以上组合使用。其中，氧磷类光聚合引发剂反应性高，与后述的聚合性单体和有机溶剂的相溶性优良，是特别优选的。

20

具体而言，有(1)2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化磷，(2)双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化磷，(3)双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化磷，(4)1-羟基环己基-苯基酮，(5)2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮等，从所得到的锂聚合物二次电池的充放电特性考虑，特别优选上述的(1)、(2)及(3)。

25

为了减少充放电时引发剂分解等的反应，光聚合引发剂的添加量优选尽量少。但是，如果过少，不会产生充分的聚合反应，而残存有未反应的聚合性单体，所以是不理想的。

30

光聚合引发剂的添加量优选在占聚合性单体和锂盐、必要时含有有机溶剂的总量的 100~10000ppm 范围内,更优选 100~5000ppm 范围,最优选 100~3000ppm 范围。

5

为了构成本发明的锂聚合物二次电池,是把作为正极活性物质的过渡金属氧化物或锂过渡金属氧化物的粉末和导电剂、粘结剂及必要时的前体溶液进行混合而形成的。

10

过渡金属氧化物有氧化钒 (V_2O_6)、氧化铬 (Cr_3O_8) 等。锂过渡金属氧化物有钴酸锂 (Li_xCoO_2 : $0 < x < 2$)、镍酸锂 (Li_xNiO_2 : $0 < x < 2$)、镍钴酸锂复合氧化物 ($Li_x(Ni_{1-y}Co_y)O_2$: $0 < x < 2$ 、 $0 < y < 1$)、锂锰酸 ($Li_xMn_2O_4$: $0 < x < 2$, Li_xMnO_2 : $0 < x < 2$)、钒酸锂 ($Li_xV_2O_5$ 、 Li_xVO_2)、钨酸锂 ($LiWO_3$)、钼酸锂 ($LiMoO_3$) 等。

15

导电剂有乙炔黑、石墨粉等碳材料、金属粉末、导电性陶瓷。导电剂用于提高正极的电子传导性。

20

粘结剂有聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等氟系聚合物、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃类聚合物等。

25

相对于 1000 重量份的过渡金属氧化物或锂过渡金属氧化物,它们的混合比优选导电剂 1~50 重量份、粘结剂 1~50 重量份(优选 1~30 重量份)。

30

如果导电剂少于 1 重量份,电极的电阻或极化会变大,电极容量缩小,故不能构成实用的锂二次电池。另外,如果导电剂多于 50 重量份,电极内的过渡金属氧化物或锂过渡金属氧化物的量减少,故容量变小,是不理想的。

如果粘结剂少于 1 重量份，会丧失粘结能力，不能构成电极。另外，如果粘结剂多于 50 重量份，电极的电阻或极化会变大，电极内的过渡金属氧化物或锂过渡金属氧化物的量减少，故容量变小，将不实用。

5

本发明的锂聚合物二次电池使用的负极，是把负极活性物质和粘结剂及必要时的前体溶液进行混合而形成的。

10 负极活性物质可以使用金属锂、锂铝等锂合金和可以插入、脱离锂离子的物质，例如，聚乙炔、聚噻吩、聚对苯撑等导电性高分子、热解碳、在催化剂存在下气相分解的热解碳、从沥青、焦炭、焦油等烧成的碳、把纤维素、酚醛树脂等烧成的碳、天然石墨、人造石墨、膨胀石墨等石墨材料、可以插入、脱离反应锂离子的 WO_2 、 MoO_2 等物质单独或它们的复合体。其中，优选热解碳、在催化剂存在下气相分解的热解碳、从沥青、焦炭、焦油等烧成的碳、把纤维素、酚醛树脂等烧成的碳、天然石墨、人造石墨、膨胀石墨等石墨材料等。

20 另外，负极活性物质也可以使用以高结晶性石墨为芯材料、表面附着了低结晶性碳材料或非晶碳的石墨材料。负极的活性物质优选含有表面附着了非晶碳的碳材料的石墨粒子。这种石墨材料具有缩小芯材料具有的比表面积的效果，还可以有效地抑止电池充电时在负极产生的聚合物（离子传导性聚合物）和有机电解液、锂盐的分解反应，改善充放电循环寿命，还有抑止因分解反应造成的产生气体的效果，所以是优选材料。即，对于上述碳材料来说，与 BET 法测定的比表面积有关的细孔通过附着非晶碳被堵塞到一定程度，比表面积优选 $5\text{m}^2/\text{g}$ 以下。比表面积超过 $5\text{m}^2/\text{g}$ 时，离子传导性聚合物和有机电解液的接触面积变大，容易产生分解反应，是不理想的。

30 这种石墨材料可以利用气相法、液相法、固相法等方法，通过在高结晶性石墨表面附着低结晶性碳，把石墨粒子浸渍到焦油、沥青等

碳系重质油或重油等石油系重质油中并拉起，加热到碳化温度以上，使重质油分解，必要时再进行粉碎而制得。

5 上述碳材料的粒径分布优选 $0.1\sim 150\mu\text{m}$ 左右，更优选 $0.5\sim 50\mu\text{m}$ 左右。粒径小于 $0.1\mu\text{m}$ 时，通过电池的隔板的孔隙产生内部短路的危险性高，所以是不理想的。粒径大于 $150\mu\text{m}$ 时，会降低电极的均匀性、活性物质的充填密度电极的制作工序中的处理性能等，会大于电极的净厚度，所以是不理想的。

10 导电剂有乙炔黑、石墨粉末等碳材料、金属粉末、导电性陶瓷等。导电剂用于提高负极的电子传导性。

粘结剂有聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯等氟系聚合物、聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃类聚合物等。

15 相对于 100 重量份负极活性物质，它们的混合比优选粘结剂 $1\sim 50$ 重量份（优选 $1\sim 30$ 重量份）。

20 如果粘结剂少于 1 重量份，会丧失粘结能力，不能构成电极。另外，如果粘结剂多于 50 重量份，电极的电阻或极化会变大，电极内的负极活性物质的量减少，故容量变小，将不实用。

25 把上述正极材料或负极材料的混合物压接到集电器上，或者使所述混合物溶解到 N-甲基-2-吡咯烷酮等溶剂中形成浆状，再将其涂覆到集电器上并进行干燥，由此即可得到各个电极。然后，可以把所得到的电极压缩为所希望的厚度。

集电器可以使用金属箔、金属网、金属无纺布等导电体。

30 在这样制得的电极表面配置多孔材料，浸渍前体溶液。向电极表

面配置多孔材料的方法，有在电极表面放置多孔材料的方法、把电极插入作成袋状的多孔材料中的方法等。浸渍前体溶液的方法有在减压状态、真空状态或加压状态浸渍前体溶液的方法。

5 然后，通过照射光，将电极及浸渍多孔材料的前体溶液同时固化（聚合反应），形成固体电解质层。

所照射的光有放射线、可见光线、紫外线等电磁波，从装置成本考虑优选可见光线、紫外线，特别优选紫外线。

10

照射时间因光的种类而异，为了在 30~100℃温度范围下聚合，优选 2 分钟以内。另外，考虑到生产效率，更优选 10 秒以内。

15

发明 1 涉及的锂聚合物二次电池，是把上述的正极层和集电器、负极层和集电器分别接合到外部电极上，再在它们之间介入上述固体电解质层而构成的。另外，通过层压正极和负极的组合，可以构成容量大的锂聚合物二次电池。

20

发明 1 的锂聚合物二次电池的形状没有特别限定，可以是圆筒型、钮扣型、方型、板状等，当然并不限于这些形状。外壳材料可以是金属、铝层压板树脂薄膜等。在这些电池的制造工序中，为了防止进入水分，优选在氩气等惰性氛围中或干燥空气下进行。

25

发明 1 的锂聚合物二次电池通过对聚合性单体仅实施光聚合使其固化而制得，如果向前体溶液添加热聚合引发剂，对聚合性单体进行热聚合和光聚合两步固化，可以得到循环特性和电池性能更加优良的锂聚合物二次电池。

30

即，可以提供下述的发明 2 的锂聚合物二次电池。

(1) 一种锂聚合物二次电池，正极和负极之间介入了由透光率为 50% 以上的多孔材料支撑的固体电解质层，该电池是通过下列步骤得到的：用组成相同或不同的至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍成型的正极材料和负极材料中至少一方电极材料及固体电解质层用多孔材料；使多孔材料与正极材料或负极材料成为一体；在 30~100℃ 温度范围下照射光，进行第一次聚合；为了在该阶段在正极材料和负极材料之间介入固体电解质，将正极材料和负极材料粘贴；然后在 30~100℃ 温度范围下加热，进行第二次聚合；以及

(2) 一种锂聚合物二次电池，正极和负极之间介入了由透光率为 50% 以上的多孔材料支撑的固体电解质层，该电池是通过下列步骤得到的：用组成相同或不同的至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍成型的正极材料和负极材料中任一方电极材料及固体电解质层用多孔材料；用至少含有聚合性单体、锂盐及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍另一方电极材料；将一方电极材料和多孔材料粘贴，然后在 30~100℃ 温度范围下照射光，进行第一次聚合；为了在该阶段使正极材料和负极材料之间介入固体电解质，进一步粘贴另一方电极材料，然后在 30~100℃ 温度范围下加热，进行第二次聚合。

发明 2 的锂聚合物二次电池除有关热聚合的部分外，和发明 1 相同。

作为利用热促进聚合反应的热聚合引发剂，有过氧化二酰类、过氧酯类、过氧化二碳酸酯类、偶氮类等热聚合引发剂单独或它们两种以上的混合物等。

其中，特别优选过氧化二酰类、过氧基酯类等有机过氧化物。具体而言，有 (1) 过氧化新癸酸叔丁酯，(2) 过氧化间甲苯甲酰·苯甲酰，(3) 过氧化 3,5,5-三甲基己酰，(4) 过氧化新戊酸叔己酯等，

从所得到的锂聚合物二次电池的充放电特性考虑，另外从比率特性的降低、循环特性劣化等影响小的方面考虑，特别优选上述的（1）、（2）及（3）。

5 另外，如果考虑热聚合引发剂的分解活化能量，用于获得 10 小时半衰期的分解温度优选 40℃以上，反应温度优选越高越好。但是，考虑到防止锂盐的分解、抑止含有有机溶剂时的低沸点溶剂的挥发，用于获得 10 小时半衰期的分解温度优选 90℃以下。

10 为了减少充放电时引发剂分解等反应，热聚合引发剂的添加量优选尽可能少。但是，如果过少，不会充分产生聚合反应，会残存未反应的聚合性单体，所以是不理想的。

15 热聚合引发剂的添加量相对于聚合性单体和锂盐、必要时含有的有机溶剂的总量，优选在 1～5000ppm 范围内，更优选 50～1000ppm 范围内。

20 发明 2 的锂聚合物二次电池的负极优选含有在石墨粒子表面附着了非晶碳的碳材料作为负极活性物质。

25 发明 3 的制造锂聚合物二次电池的方法，其特征是，对浸渍正极材料和负极材料的至少一方电极材料及固体电解质层用多孔材料的、至少含有聚合性单体、锂盐、聚合引发剂的固体电解质形成用前体溶液，利用 30～100℃温度范围的光和热两种方法、并且用上述至少一种方法，在层压后同时进行聚合反应。

 本发明中，将浸渍正极材料及负极材料的前体溶液进行聚合反应获得的固体电解质部分也称为固体电解质基质。

30 根据发明 3，利用光和热两种方法使前体溶液中的聚合性单体进

行聚合反应，所以对含有固体电解质层和固体电解质基质的正极及负极的表面层和它们的深层部分，可以分别用优选方法进行三维聚合（称为“交联”或“固化”），能够减少未反应的聚合性单体及未反应的聚合引发剂。在 30~100℃温度范围下进行聚合，所以能够防止锂盐分解（优选 150℃以下，更优选 100℃以下），抑止含有有机溶剂时的低沸点溶剂的挥发（优选 100℃以下），促进热聚合引发剂的分解活化（优选 30℃以上，更优选 40℃以上）。

另外，根据本发明，层压后同时进行聚合反应，所以降低了正极/固体电解质层/负极的各界面的电阻，提高粘着性。

利用光聚合可以使固体电解质的表面层交联，能够在短时间内获得工序中所要求的形状稳定性。

用于照射的光有上述发明 1 中列举的光，特别优选紫外线。另外，照射时间也和上述发明 1 相同。

利用热聚合可以使固体电解质的深层部分交联，可以减少固体电解质层和固体电解质基质中未反应的聚合性单体以及未反应的聚合引发剂的量。

加热方法和上述发明 2 相同，可以使用公知方法。

发明 3 的制造锂聚合物二次电池的方法使用的前体溶液，至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及/或热聚合引发剂。

聚合性单体及锂盐有上述发明 1 中列举的物质，其混合量及添加量和上述发明 1 相同。

光聚合引发剂有上述发明 1 中列举的物质，特别优选 2,4,6-三甲

基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、和双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦。光聚合引发剂的添加量和上述发明 1 相同。

- 5 热聚合引发剂有上述发明 2 中列举的物质，特别优选过氧化新癸酸叔丁酯、过氧化间甲苯甲酰·苯甲酰、或过氧化 3,5,5-三甲基己酰。光聚合引发剂的添加量和上述发明 2 相同。

10 发明 3 的前体溶液优选含有有机溶剂的溶液。有机溶剂可以进一步提高固体电解质中的离子传导率，提高所得到的锂聚合物二次电池的电池特性，所以是理想的。

 有机溶剂列举上述发明 1 中例示的那些，其混合量和上述发明 1 相同。

15

 发明 3 的制造锂聚合物二次电池的方法，其特征是，用组成相同或不同的至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍成型的正极材料和负极材料中至少一方电极材料及固体电解质层用多孔材料，在 30~100℃温度范围下照射光，进行第一次聚合，在该阶段在正极材料和负极材料之间介入固体电解质后予以粘贴，然后在 30~100℃温度范围下加热，进行第二次聚合。

20

 具体而言，对浸渍了前体溶液的正极、负极及多孔材料，分别在 30~100℃温度范围下照射光，进行第一次聚合，然后，在将两电极和多孔材料粘贴后的阶段，或在把所述粘贴所得物夹入两个外壳材料（例如，铝层压板树脂薄膜）之间、通过熔融粘合（热融着）制作板状电池的阶段，或者在制作电池后的阶段，在 30~100℃温度范围下加热进行第二次聚合，制造锂聚合物二次电池。

25

30

另外，本发明的制造锂聚合物二次电池的方法，其特征是，用组成相同或不同的至少含有聚合性单体、锂盐、光聚合引发剂及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍成型的正极材料和负极材料中任一方电极材料及固体电解质层用多孔材料，用至少含有聚合性单体、锂盐及热聚合引发剂的固体电解质形成用混合前体溶液浸渍另一方电极材料，使一方电极材料和多孔材料粘贴，然后在 30~100℃温度范围下照射光，进行第一次聚合，为了在该阶段在正极材料和负极材料之间介入固体电解质，进一步粘贴另一方电极材料，然后在 30~100℃温度范围下加热，进行第二次聚合。

10

具体而言，将浸渍前体溶液后的正极、负极中任一方电极和浸渍前体溶液后的多孔材料粘贴，在 30~100℃温度范围下向该层压体照射光进行第一次聚合，然后，在把层压体和另一方电极粘贴后的阶段，或在把所述粘贴所得物夹入两个外壳材料（例如，铝层压板树脂薄膜）之间、通过熔融粘合制作板状电池的阶段，或者在制作电池后的阶段，在 30~100℃温度范围下加热进行第二次聚合，制造锂聚合物二次电池。

15

通过照射光进行聚合的前体溶液中含有光聚合引发剂，通过加热进行聚合的前体溶液中含有热聚合引发剂，利用所述两种方法进行聚合的前体溶液中含有所述两种聚合引发剂。

20

使用不含光聚合引发剂的前体溶液形成的电极，未反应聚合引发剂的不利影响消失，所以对浸渍正极、负极中任一方的电极的前体溶液，在进行第二次聚合前的阶段，进行含有光聚合引发剂的电极的聚合，然后，把与不含光聚合引发剂的电极进行粘贴所得物夹入两个外壳材料之间，在通过熔融粘合制作板状电池的阶段，在 30~100℃温度范围下加热进行第二次聚合，制造锂聚合物二次电池，从而可以降低界面的电阻，所以是理想的。

25

30

另外，浸渍正极和负极、成为固体电解质基质的前体溶液优选组成不同。通过使组成不同，可以在各电极上形成组成（聚合性单体及其浓度、锂盐及其浓度、必要时的有机溶剂）最适合的固体电解质基质。

5

发明 3 的制造锂聚合物二次电池的方法使用的正极、负极及集电器的材料，列举上述发明 1 中例示的材料。特别是负极优选含有在石墨粒子表面附着了非晶碳的碳材料作为负极活性物质。

10

把正极材料的混合物压接到集电器后，或者将这些混合物溶解到 N-甲基-2-吡咯烷酮等溶剂中形成浆状，再将其涂覆到集电器上并进行干燥后，浸渍聚合性单体和锂盐、必要时的聚合引发剂、有机溶剂的混合物，使聚合性单体聚合，从而构成电极。或者，也可以对上述混合物、聚合性单体和锂盐、必要时的聚合引发剂、有机溶剂进行混合，

15

并进行聚合。

把负极材料的混合物压接到集电器后，或者将这些混合物溶解到 N-甲基-2-吡咯烷酮等溶剂中形成浆状，再将其涂覆到集电器上并进行干燥后，浸渍聚合性单体和锂盐、必要时的聚合引发剂、有机溶剂的混合物，使聚合性单体聚合，从而构成负极。或者，也可以对上述混合物、聚合性单体和锂盐、必要时的聚合引发剂、有机溶剂进行混合，

20

并进行聚合。

构成固体电解质层的多孔材料，有发明 1 列举的多孔材料。

25

构成固体电解质层的固体电解质（离子传导性化合物）和多孔材料的重量比率的适当范围是 91：9～50：50。离子传导性化合物的重量比率高于 91 时，不能得到充分的机械强度，而低于 50 时，不能得到充分的离子传导率，所以是不理想的。

30

本发明的锂聚合物二次电池的固体电解质层不必是单层结构，也可以是多层结构。另外，为了防止正极/固体电解质层间或负极和固体电解质层间的溶剂扩散、和提高各固体电解质层界面的粘着性，也可以对固体电解质层的表面进行处理。

5

根据发明 3 得到的锂聚合物二次电池的形状和发明 1 及发明 2 相同。

10

根据本发明也可以提供利用上述发明 3 的制造方法制得的锂聚合物二次电池（发明 4）。

实施例

下面，通过实施例和比较例具体说明本发明，但本发明并不限于这些实施例。

15

（实施例 1）

按照以下顺序，制作了本发明的锂聚合物二次电池。

20

正极活性物质是用公知方法合成的钴酸锂 LiCoO_2 。根据把从 Cu 靶密封管输出的 2kW CuK α 线用作 X 射线源的 X 线衍射测定、利用碘量法得到的钴价数分析、及利用 ICP 得到的元素分析结果，确认所得到的试料是 LiCoO_2 。

25

用乳钵粉碎所得到的试料，并混合 10wt% 乙炔黑作为导电剂、10wt% 特氟隆（R）树脂粉末作为粘结剂。把该混合物溶解到 N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中形成浆状，用刮刀片法把所得到的浆涂覆在铝箔上进行冲压。

30

用以厚 25 μm 、紫外线透过率 95%、表面粗糙度 $\pm 5\mu\text{m}$ 的聚酯类聚合物为原料的无纺布，覆盖这样制作的正极表面。向 50 重量%碳

酸亚乙酯和 50 重量% γ -丁内酯的混合溶剂中溶解 1mol/l 的 LiPF_6 ，作为有机电解液，在该有机电解液中混合相对于有机电解液为 10 重量%的环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物、和光聚合引发剂，调制了前体溶液。使所得到的前体溶液渗入无纺布，通过照射紫外线进行聚合。

5

使用天然石墨粉末作为负极活性物质。天然石墨粉末中混合了约 10wt% 的特氟隆（R）树脂粉末作为粘结剂。把该混合物溶解到 N-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中形成浆状，把所得到的浆涂覆在铜箔上进行干燥后，进行冲压。

10

在这样制作的负极中渗入组成和上述相同的前体溶液，通过照射紫外线进行聚合。

然后，将正极和负极叠合，并夹入两个铝层压板树脂薄膜之间，通过熔融粘合密封制作了板状锂聚合物二次电池。图 2 表示该电池的概略图。图 2 中的 5 表示和多孔材料成一体正极，6 表示负极，7 表示集电片，8 表示作为外壳的铝层压板树脂薄膜（外壳树脂薄膜）。

15

用以下方法对锂聚合物二次电池的性能进行了评价。

20

用 10mA 恒电流对电池进行了初次充电及放电。充电时的上限设定为 4.1V，下限为 3.0V。把该初次放电容量作为该电池的容量。然后，反复进行充放电，测定 500 次循环后的放电容量，根据该容量和下式算出容量保持率。

25

$$\text{容量保持率}(\%) = 500 \text{ 循环后的放电容量} / \text{电池容量}$$

（实施例 2）

除使用透光率为 50% 的无纺布以外，和实施例 1 相同，制作了板状锂聚合物二次电池，利用实施例 1 记载的方法评价电池性能。

30

（实施例 3）

除使用厚 25μm、紫外线透过率 70%、表面粗糙度±5μm 的多孔聚乙烯作为无纺布以外，和实施例 1 相同，制作了板状锂聚合物二次

5 电池，利用实施例 1 记载的方法评价电池性能。

（比较例 1）

除使用透光率为 45%的无纺布以外，和实施例 1 相同，制作了板状锂聚合物二次电池，利用实施例 1 记载的方法评价电池性能。

10

（比较例 2）

除使用表面粗糙度±1μm 的无纺布以外，和比较例 1 相同，制作了板状锂聚合物二次电池，利用实施例 1 记载的方法评价电池性能。

15 表 1 表示了实施例 1～3 及比较例 1～2 制作的锂聚合物二次电池的电池容量和循环特性。

表 1

		循环特性	
	电池容量 (mAh)	500 次循环后 的电池容量(mAh)	保持率(%)
实施例 1	109.0	97.2	89.2
实施例 2	105.0	99.7	95.0
实施例 3	102.3	92.3	90.2
比较例 1	95.4	72.3	75.8
比较例 2	105.2	68.3	64.9

20 根据表 1 结果可以得知，和现有品（比较例）相比，本发明的锂聚合物二次电池（实施例）的 500 次循环后的电池容量大，循环特性优良。

(实施例 4)

除光聚合引发剂外，还使用混合了热聚合引发剂的前体溶液，并且在密封后，在 60℃下加热 72 小时，进行热聚合，除此以外和实施例 1 相同，制作了板状锂聚合物二次电池，利用实施例 1 记载的方法评价电池性能。

(实施例 5)

除使用厚 26μm、紫外线透过率 95%的多孔聚丙烯作为无纺布以外，和实施例 4 相同，制作了板状锂聚合物二次电池，利用实施例 1 记载的方法评价电池性能。

(实施例 6)

除在 80℃下加热 6 小时进行热聚合以外，和实施例 5 相同，制作了板状锂聚合物二次电池，利用实施例 1 记载的方法评价电池性能。

(实施例 7)

除在 100℃下加热 1 小时，进行热聚合以外，和实施例 5 相同，制作了板状锂聚合物二次电池，利用实施例 1 记载的方法评价电池性能。

(比较例 3)

除在 110℃下加热 0.5 小时，进行热聚合以外，和实施例 5 相同，制作了板状锂聚合物二次电池，利用实施例 1 记载的方法评价电池性能。

(实施例 8)

和实施例 1 相同，制作了正极。把所制作的正极、和由以厚 25μm、紫外线透过率 95%、表面粗糙度±5μm 的聚酯类聚合物为原料的无纺布构成的多孔材料进行粘贴。向 50 重量%碳酸亚乙酯和 50 重量% γ-

丁内酯的混合溶剂中溶解 1mol/l 的 LiPF_6 ，作为有机电解液，在有机电解液中混合相对于有机电解液为 1-重量%的环氧乙烷和环氧丙烷的共聚物、光聚合引发剂及热聚合引发剂，调制了前体溶液。使所得到的前体溶液渗入多孔材料，通过照射紫外线进行聚合，得到了正极+固体电解质层。

和实施例 1 相同，制作了负极。使所制作的负极渗入从上述组成中除去光聚合引发剂后的前体溶液。

然后，使正极+固体电解质层与负极粘贴，并夹入两个铝层压板树脂薄膜之间，通过熔融粘合进行密封。密封后，在 100°C 下加热 1 小时，进行热聚合，制作了板状锂聚合物二次电池。

对所得到的锂聚合物二次电池，利用实施例 1 记载的方法评价电池性能。

（实施例 9）

除使用 X 线广角衍射法 (d_{002}) = 0.336nm、(Lc) = 100nm、(La) = 97nm、BET 法比表面积为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 、平均粒径 10nm 的表面非晶质石墨粉末作为负极活性物质以外，和实施例 4 相同，制作了板状锂聚合物二次电池，利用实施例 1 记载的方法评价电池性能。

表 2 表示了实施例 4~9 及比较例 3 制作的锂聚合物二次电池的电池容量和循环特性。

表 2

		循环特性	
	电池容量 (mAh)	500 次循环后 的电池容量(mAh)	保持率(%)
实施例 4	105.8	100.7	95.2
实施例 5	108.4	99.7	92.0
实施例 6	106.2	96.5	90.9
实施例 7	105.8	93.2	88.1
实施例 8	109.4	103.8	94.9
实施例 9	106.7	101.9	95.5
比较例 3	98.2	68.6	69.9

根据表 1 和表 2 的结果，可以判明以下事情。

5 根据实施例 4 的结果，通过进行光（电磁波）和热两步聚合，可以提高循环特性的保持率。

根据实施例 5～7 及比较例 3 的结果，热聚合的加热温度优选 100℃内的温度范围。

10

根据实施例 8 的结果，混合光聚合引发剂及热聚合引发剂和仅混合热聚合引发剂的作为前体溶液时，电池容量变大，改善了循环特性。这被认为时电极和固体电解质的界面粘着性得到提高的结果。

15 根据实施例 9 的结果，使用在石墨粒子表面附着了非晶质碳的碳材料（表面非晶质石墨）作为负极活性物质，改善了循环特性的保持率。这被认为是抑止了因负极中的有机电解液等产生的分解反应的结果。

20 在以下的实施例和比较例下，制作了图 3 所示的锂聚合物二次电

池。光聚合时的紫外线照射，使用的是最大输出波长 365nm 的紫外线。

图 3 表示本发明的其他锂聚合物二次电池的基本结构的概略截面图。图 3 中的 11 表示电极端子，12 表示固体电解质层，13 表示正极材料和固体电解质（正极层），14 表示正极集电器，15 表示负极集电器，16 表示负极材料和固体电解质（负极层），17 表示用于隔绝电池和空气的铝层压板树脂薄膜制外壳材料。

（实施例 10）

[正极的制作]

在平均粒径 $7\mu\text{m}$ 的 LiCoO_2 粉末中，混合 7 重量%聚偏二氟乙烯（PVDF）作为粘结材料，5 重量%的平均粒径 $2\mu\text{m}$ 的乙炔黑作为导电材料，添加 N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP），进行混合溶解，把所得到的浆状物涂覆在厚 $20\mu\text{m}$ 的轧制铝箔上，干燥并冲压后，制得正极。该电极面积为 7.84cm^2 ，厚 $80\mu\text{m}$ 。

[负极的制作]

在 X 线广角衍射法 (d_{002}) = 0.337nm 、(L_c) = 100nm 、(L_a) = 100nm 、BET 法比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ 的人造石墨粉末中，混合 9 重量% PVDF 作为粘结材料，并添加 NMP，进行混合溶解，把所得到的浆状物涂覆在厚 $20\mu\text{m}$ 的轧制铜箔上，干燥并冲压后，制得负极。该电极面积为 9cm^2 ，厚 $85\mu\text{m}$ 。

[固体电解质层（锂离子传导性聚合物）的制作]

在作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体（平均分子量 2000，以下相同）中，混合 LiPF_6 4.5 重量%、作为光聚合引发剂的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 0.2 重量%、作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.02 重量%，获得了前体溶液。把所得到的前体溶液流延到面积为 12.25cm^2 的玻璃基板上，紧紧塞入厚 $50\mu\text{m}$ 的隔板（スペーサー），把玻璃基板

放置固定在其上。照射强度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线 5 秒钟。所得到的固体电解质厚度为 $50\mu\text{m}$ 。

[正极层的制作]

5 在作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体中，溶解 LiPF_6 4.5 重量%、作为光聚合引发剂的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 0.2 重量%、作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.02 重量%，获得了前体溶液。把正极置于减压状态下 5 分钟，注入前体溶液，再放置 15 分钟。然后，
10 照射强度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线 5 秒钟。所得到的正极层厚度为 $80\mu\text{m}$ 。

[负极层的制作]

和正极层同样地制作了负极层。所得到的负极层厚度为 $85\mu\text{m}$ 。

15

[电池的装配]

把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后，将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间，通过熔融粘合制作了板状电池。制作电池后，在 60°C 下加热 24 小时，进行了热聚合。

20

(比较例 4)

[正极及负极的制作]

和实施例 10 相同，制得了正极和负极。

25

[固体电解质层（锂离子传导性聚合物）的制作]

在作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体中，溶解 LiPF_6 4.5 重量%、作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.02 重量%，获得了前体溶液。把所得到的前体溶液流延到面积为 12.25cm^2 的玻璃基板上，紧紧塞入厚
30 $50\mu\text{m}$ 的隔板，把玻璃基板放置固定在其上。在 60°C 下加热 24 小时，

进行了热聚合。所得到的固体电解质厚度为 50 μm 。

[正极层的制作]

5 在作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体中，溶解 LiPF_6 4.5 重量%、作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.02 重量%，获得了前体溶液。把正极置于减压状态下 5 分钟，注入前体溶液，再放置 15 分钟。然后，用玻璃板夹住进行固定，在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 24 小时，进行了热聚合。所得到的正极层厚度为 80 μm 。

10

[负极层的制作]

和正极层同样地制作了负极层。所得到的负极层厚度为 85 μm 。

[电池的装配]

15 把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后，将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间，通过熔融粘合制作了板状电池。

(比较例 5)

[正极及负极的制作]

20 和实施例 10 相同，制得了正极和负极。

[固体电解质层（锂离子传导性聚合物）的制作]

25 在作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体中，溶解 LiPF_6 4.5 重量%、作为光聚合引发剂的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 0.2 重量%，获得了前体溶液。把所得到的前体溶液流延到面积为 12.25 cm^2 的玻璃基板上，紧紧塞入厚 50 μm 的隔板，把玻璃基板放置固定在其上。照射强度为 200 mW/cm^2 的紫外线 5 秒钟。所得到的固体电解质厚度为 50 μm 。

30

[正极层的制作]

在作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体中，溶解 LiPF₆ 4.5 重量%、作为光聚合引发剂的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 0.2 重量%，获得了前体溶液。把正极置于减压状态下 5 分钟，注入前体溶液，再放置 15 分钟。然后，照射强度为 200mW/cm² 的紫外线 5 秒钟。所得到的正极层厚度为 80μm。

[负极层的制作]

和正极层同样地制作了负极层。所得到的负极层厚度为 85μm。

[电池的装配]

把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后，将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间，通过熔融粘合制作了板状电池。

分别制作了实施例 10、比较例 4、5 的电池各 5 个，以恒电流 2.3mA 充电到电池电压 4.1V，到达 4.1V 后，以恒电压充电 12 小时。以恒电流 2.3mA 把各电池放电到电池电压 2.75V。

表 3

	充放电效率(%)				
	1	2	3	4	5
实施例 10	84.5	84.5	84.2	83.6	84.1
比较例 4	80.5	76.0	79.1	78.2	80.7
比较例 5	78.5	73.0	76.1	79.2	71.5

根据该试验结果判明，用紫外线照射和热两种聚合方法使作为固体电解质前体的聚合性单体固化，可以获得高能量密度、且电池特性的稳定性优良的锂聚合物二次电池。

(实施例 11)

[正极及负极的制作]

和实施例 10 相同，制得了正极和负极。

[固体电解质层（锂离子传导性凝胶）的制作]

5 首先，在碳酸亚乙酯（EC）和 γ -丁内酯（GBL）的混合溶剂（EC 含量为 35 体积%）中溶解 1M 的 LiPF_6 ，调制了有机电解液。把该有机电解液、和作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体，按重量比 93：7 进行调制。在该混合溶液中进一步溶解作为光聚合引发剂的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 0.2 重量%，作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.02%，获得了前体溶液。把厚 25 μm 的无纺布浸渍到所得前体溶液中，在减压状态下放置 15 分钟。然后取出无纺布，照射强度为 200mW/cm² 的紫外线 5 秒钟，制作了凝胶状固体电解质。

15 [正极层的制作]

把正极置于减压状态下 5 分钟，注入上述调制的前体溶液，再放置 15 分钟。然后，照射强度为 200mW/cm² 的紫外线 5 秒钟。所得到的正极层厚度为 80 μm 。

20 [负极层的制作]

和正极层同样地制作了负极层。所得到的负极层厚度为 85 μm 。

[电池的装配]

25 把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后，将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间，通过熔融粘合制作了板状电池。制作电池后，在 60℃下加热 24 小时，进行了热聚合。

对实施例 10 和实施例 11 的固体电解质层的离子传导率，进行了以下测定。

用 Li 作电极，用阻抗分析器测定了 20℃时固体电解质层的阻抗。根据所得到的 cole-cole 曲线测得电阻值，求出离子传导率。

实施例 10 和实施例 11 的固体电解质层的离子传导率分别为 0.92mS/cm、5.1 mS/cm。根据这些结果可以判明，在固体电解质层、电极内部的固体电解质基质中使用含有有机溶剂的锂离子传导性凝胶的电池（实施例 11），与使用锂离子传导性聚合物的电池（实施例 10）相比，电池特性优良。

（比较例 6）

[正极及负极的制作]

和实施例 10 相同，制得了正极和负极。

[固体电解质层（锂离子传导性凝胶）的制作]

把和实施例 11 同样调制的有机电解液、与作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体，按重量比 93：7 进行调制。在该混合溶液中进一步溶解作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.02 重量%，获得了前体溶液。把厚 25μm 的无纺布浸渍到所得前体溶液中，在减压状态下放置 15 分钟。然后取出无纺布，在 60℃下加热 24 小时进行热聚合，制作了凝胶状固体电解质。

[正极层的制作]

把正极置于减压状态下 5 分钟，注入上述调制的前体溶液，再放置 15 分钟。然后，在 60℃下加热 24 小时进行热聚合。所得到的正极层厚度为 80μm。

[负极层的制作]

和正极层同样地制作了负极层。所得到的负极层厚度为 85μm。

[电池的装配]

把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后，将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间，通过熔融粘合制作了板状电池。

5 (比较例 7)

[正极及负极的制作]

和实施例 10 相同，制得了正极和负极。

[固体电解质层（锂离子传导性凝胶）的制作]

10 把和实施例 11 同样调制的有机电解液、与作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体，按重量比 93: 7 进行调制。在该混合溶液中进一步溶解作为光聚合引发剂的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 0.2 重量%，获得了前体溶液。把厚 25 μm 的无纺布浸渍到所得前体溶液中，在减压状态下放置 15 分钟。然后取出无纺布，照射强度为 200mW/cm² 的紫外线 5 秒钟，制作了凝胶状固体电解质。

[正极层的制作]

20 把正极置于减压状态下 5 分钟，注入上述调制的前体溶液，再放置 15 分钟。然后，照射强度为 200mW/cm² 的紫外线 5 秒钟。所得到的正极层厚度为 80 μm 。

[负极层的制作]

和正极层同样地制作了负极层。所得到的负极层厚度为 85 μm 。

25

[电池的装配]

把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后，将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间，通过熔融粘合制作了板状电池。

30 (比较例 8)

[正极及负极的制作]

和实施例 10 相同，制得了正极和负极。

[固体电解质层（锂离子传导性凝胶）的制作]

5 把和实施例 11 同样调制的有机电解液、与作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体，按重量比 93: 7 进行调制，获得了前体溶液。把所得到的前体溶液流延到面积为 12.25cm^2 的玻璃基板上，紧紧塞入厚 $50\mu\text{m}$ 的隔板，把玻璃基板放置固定在其上。然后，在惰性气体氛围中，照射加速电压 250kV、电子线 8Mrad 的电子线。所得到的固体电解质厚度为 $50\mu\text{m}$ 。

[正极层的制作]

把正极置于减压状态下 5 分钟，注入上述调制的前体溶液，再放置 15 分钟。然后，在惰性气体氛围中，照射加速电压 250kV、电子线 8Mrad 的电子线。所得到的正极层厚度为 $80\mu\text{m}$ 。

[负极层的制作]

和正极层同样地制作了负极层。所得到的负极层厚度为 $85\mu\text{m}$ 。

[电池的装配]

20 把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后，将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间，通过熔融粘合制作了板状电池。

（比较例 9）

[正极及负极的制作]

和实施例 10 相同，制得了正极和负极。

[固体电解质层（锂离子传导性凝胶）的制作]

30 把和实施例 11 同样调制的有机电解液、与作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯

单体，按重量比 93：7 进行调制。在该混合溶液中进一步溶解作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.02 重量%，获得了前体溶液。把所得到的前体溶液流延到面积为 12.25cm^2 的玻璃基板上，紧紧塞入厚 $50\mu\text{m}$ 的隔板，把玻璃基板放置固定在其上。然后，在惰性气体氛围中，照射加速电压 250kV、电子线 8Mrad 的电子线。所得到的固体电解质厚度为 $50\mu\text{m}$ 。

[正极层的制作]

把正极置于减压状态下 5 分钟，注入上述调制的前体溶液，再放置 15 分钟。然后，在惰性气体氛围中，照射加速电压 250kV、电子线 8Mrad 的电子线。所得到的正极层厚度为 $80\mu\text{m}$ 。

[负极层的制作]

和正极层同样地制作了负极层。所得到的负极层厚度为 $85\mu\text{m}$ 。

[电池的装配]

把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后，将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间，通过熔融粘合制作了板状电池。制作电池后，在 60°C 下加热 24 小时进行热聚合。

(比较例 10)

[正极及负极的制作]

和实施例 10 相同，制得了正极和负极。

[固体电解质层（锂离子传导性凝胶）的制作]

首先，在 EC 和 GBL 混合溶剂（EC 含量为 35 重量%）中溶解 13 重量%的 LiPF_6 ，调制了有机电解液。把该有机电解液、与作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体，按重量比 93：7 进行调制。在该混合溶液中进一步溶解作为光聚合引发剂的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 0.2 重量

5 %，作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.02 重量%，获得了前体溶液。把所得到的前体溶液流延到面积为 12.25cm^2 的玻璃基板上，紧紧塞入厚 $50\mu\text{m}$ 的隔板，把玻璃基板放置固定在其上。然后，照射强度为 $7\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线 180 秒钟。所得到的固体电解质厚度为 $50\mu\text{m}$ 。

[正极层的制作]

10 把正极置于减压状态下 5 分钟，注入上述调制的前体溶液，再放置 15 分钟。然后，照射强度为 $7\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线 180 秒钟。所得到的正极层厚度为 $80\mu\text{m}$ 。

[负极层的制作]

和正极层同样地制作了负极层。所得到的负极层厚度为 $85\mu\text{m}$ 。

15 [电池的装配]

把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后，将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间，通过熔融粘合制作了板状电池。制作电池后，在 110°C 下加热 1 小时进行热聚合。

20 分别制作了实施例 11 和比较例 6~10 的电池各 5 个，进行了短路检查。

25 比较例 6 的电池的短路次数为 50 个中有 2 个，而其他电池的短路次数均为 50 个 0 个。根据该结果可以判明，使用采用热聚合引发剂进行热聚合的凝胶状固体电解质的电池，在装配时有可能发生短路。

30 对实施例 11 和比较例 6~10 的电池，以恒电流 2.3mA 充电到电池电压 4.1V ，到达 4.1V 后，以恒电压充电 12 小时。分别以恒电流 2.3mA 、 5mA 、 10mA 、 20mA 把各电池放电到电池电压 2.75V 。

图 4 表示各电池的充放电试验结果（电流值和放电容量的关系）。

5 根据该试验结果判明，在本发明的温度范围下，用紫外线照射和热两种聚合方法使作为固体电解质前体的聚合性单体固化，可以获得充放电特性优良的锂聚合物二次电池。

（实施例 12～14）

10 除电池制作后通过加热进行热聚合的热处理条件分别为 80℃ 6 小时，90℃ 2 小时，100℃ 1 小时以外，和实施例 11 相同，制作了实施例 6～8 的板状电池。

（比较例 11）

15 除电池制作后通过加热进行热聚合的热处理条件是 110℃ 0.5 小时以外，和实施例 11 相同，制作了比较例 11 的板状电池。

对实施例 11～14 和比较例 11 的电池，以恒电流 2.3mA 充电到电池电压 4.1V，到达 4.1V 后，以恒电压充电 12 小时。以恒电流 2.3mA 把各电池放电到电池电压 2.75V。

20

图 5 表示各电池的循环特性（循环次数和放电容量的关系）。

根据该试验结果判明，把通过加热进行热处理的加热条件设为 100℃温度内，可以获得循环特性优良的锂聚合物二次电池。

25

（实施例 15）

[正极及负极的制作]

和实施例 10 同样地制得了正极和负极。

30

[固体电解质层（锂离子传导性凝胶）的制作]

首先,在 EC 和 GBL 混合溶剂(EC 含率为 35 体积%)中溶解 1M 的 LiBF_4 ,调制了有机电解液。把该有机电解液、与作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体,按重量比 93:7 进行调制。在该混合溶液中进一步溶解作为光聚合引发剂的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 0.1 重量%,作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.01 重量%,获得了前体溶液。把厚 $25\mu\text{m}$ 的无纺布浸渍到所得前体溶液中,在减压状态下放置 15 分钟。然后,取出无纺布,照射强度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线 5 秒钟,制作了凝胶状固体电解质。

[正极层的制作]

把正极置于减压状态下 5 分钟,注入上述调制的前体溶液,再放置 15 分钟。然后,照射强度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线 5 秒钟。所得到的正极层厚度为 $80\mu\text{m}$ 。

[负极层的制作]

和正极层同样地制作了负极层。所得到的负极层厚度为 $85\mu\text{m}$ 。

[电池的装配]

把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后,将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间,通过熔融粘合制作了板状电池。制作电池后,在 60°C 下加热 72 小时进行热聚合。

(实施例 16~19)

除作为光聚合引发剂,分别使用双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、1-羟基环己基苯基酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮以外,和实施例 15 相同,制作了实施例 16~19 的板状电池。

对实施例 15~19 的电池,以恒电流 2.3mA 充电到电池电压 4.1V ,

到达 4.1V 后，以恒电压充电 12 小时。以恒电流 2.3mA 把各电池放电到电池电压 2.75V。

图 6 表示各电池的循环特性（循环次数和放电容量的关系）。

5

根据该试验结果判明，从充放电特性考虑，作为光聚合引发剂优选使用 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦（实施例 15）、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦（实施例 16）、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦（实施例 17）。

10

（实施例 20）

[正极及负极的制作]

和实施例 10 同样地制得了正极和负极。

15

[固体电解质层（锂离子传导性凝胶）的制作]

首先，在 EC 和 GBL 混合溶剂（EC 含量为 35 体积%）中溶解 1M 的 LiPF_6 ，调制了有机电解液。把该有机电解液、与作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体，按重量比 93: 7 进行调制。在该混合溶液中进一步溶解作为光聚合引发剂的双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦 0.1 重量%，作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.01 重量%，获得了前体溶液。把厚 25 μm 的无纺布浸渍到所得前体溶液中，在减压状态下放置 15 分钟。然后，取出无纺布，照射强度为 200mW/cm² 的紫外线 5 秒钟，制作了凝胶状固体电解质。

25

[正极层的制作]

把正极置于减压状态下 5 分钟，注入上述调制的前体溶液，再放置 15 分钟。然后，照射强度为 200mW/cm² 的紫外线 5 秒钟。所得到的正极层厚度为 80 μm 。

30

[负极层的制作]

和正极层同样地制作了负极层。所得到的负极层厚度为 85 μm 。

[电池的装配]

- 5 把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后，将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间，通过熔融粘合制作了板状电池。制作电池后，在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 72 小时进行热聚合。

(实施例 21~23)

- 10 除作为热聚合引发剂，分别使用过氧化间甲苯甲酰·苯甲酰、过氧化 3,5,5-三甲基己酰、过氧化新戊酸叔己酯以外，和实施例 20 相同，制作了实施例 21~23 的板状电池。

- 15 对实施例 21~23 的电池，以恒电流 2.3mA 充电到电池电压 4.1V，到达 4.1V 后，以恒电压充电 12 小时。以恒电流 2.3mA 把各电池放电到电池电压 2.75V。

图 7 表示各电池的循环特性（循环次数和放电容量的关系）。

- 20 根据该试验结果判明，从充放电特性考虑，作为热聚合引发剂优选使用过氧化新癸酸叔丁酯（实施例 20）、过氧化间甲苯甲酰·苯甲酰（实施例 21）、过氧化 3,5,5-三甲基己酰（实施例 22）。

(实施例 24)

- 25 [正极及负极的制作]

和实施例 10 相同，制得了正极和负极。

[固体电解质层（锂离子传导性凝胶）的制作]

- 30 首先，在 EC 和 GBL 混合溶剂（EC 含量为 35 体积%）中溶解 1M 的 LiPF_6 ，调制了有机电解液。把该有机电解液、与作为固体电解

质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体，按重量比 93: 7 进行调制。在该混合溶液中进一步溶解作为光聚合引发剂的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 0.2 重量%，作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.02 重量%，获得了前体溶液。把厚 25 μm 的无纺布浸渍到所得前体溶液中，在减压状态下放置 15 分钟。然后，取出无纺布，照射强度为 200mW/cm² 的紫外线 5 秒钟，制作了凝胶状固体电解质。

[正极层的制作]

把正极置于减压状态下 5 分钟，注入上述调制的前体溶液，再放置 15 分钟。然后，照射强度为 200mW/cm² 的紫外线 5 秒钟。所得到的正极层厚度为 80 μm 。

[负极层的制作]

把负极置于减压状态下 5 分钟，注入在上述调制的前体溶液中添加 3wt% 碳酸亚乙酯的溶液，再放置 15 分钟。然后，照射强度为 200mW/cm² 的紫外线 5 秒钟。所得到的负极层厚度为 85 μm 。

[电池的装配]

把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后，将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间，通过熔融粘合制作了板状电池。制作电池后，在 60℃ 下加热 24 小时进行热聚合。

对实施例 11、24 的电池，以恒电流 2.3mA 充电到电池电压 4.1V，到达 4.1V 后，以恒电压充电 12 小时。分别以恒电流 2.3mA、5mA、10 mA、20mA 把各电池放电到电池电压 2.75V。

图 8 表示各电池的充放电试验结果（电流值和放电容量的关系）。

根据该试验结果判明，由正极层含有的固体电解质和负极层含有

的固体电解质不同的组成构成的锂聚合物二次电池（实施例 24），与由相同组成构成的锂聚合物二次电池（实施例 11）比，电池特性优良。

（实施例 25）

5 [正极及负极的制作]

和实施例 10 相同，制得了正极和负极。

[固体电解质层（锂离子传导性凝胶）的制作]

10 首先，在 EC 和 GBL 混合溶剂（EC 含量为 35 体积%）中溶解 1M 的 LiPF_6 ，调制了有机电解液。把该有机电解液、与作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体，按重量比 93：7 进行调制。在该混合溶液中进一步溶解作为光聚合引发剂的 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦 0.2 重量%，作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.02 重量%，获得了前体溶液。
15 把厚 $25\mu\text{m}$ 的无纺布浸渍到所得前体溶液中，在减压状态下放置 15 分钟。

[正极层的制作]

20 把正极置于减压状态下 5 分钟，注入上述调制的前体溶液，再放置 15 分钟。然后，把上述准备的浸渍了前体溶液的无纺布放置在正极上并固定，照射强度为 $200\text{mW}/\text{cm}^2$ 的紫外线 5 秒钟。所得到的正极层和固体电解质层的组合厚度为 $105\mu\text{m}$ 。

[负极层的制作]

25 在 EC 和 GBL 混合溶剂（EC 含量为 35 体积%）中溶解 1M 的 LiPF_6 ，调制了有机电解液。把该有机电解液、与作为固体电解质前体的聚合性单体即含有聚环氧乙烷和聚环氧丙烷的共聚物的二丙烯酸酯单体，按重量比 93：7 进行调制。在该混合溶液中进一步溶解作为热聚合引发剂的过氧化新癸酸叔丁酯 0.02 重量%，获得了前体溶液。

30

把负极置于减压状态下 5 分钟，注入上述调制的前体溶液，再放置 15 分钟。

[电池的装配]

5 把这样得到的正极层、固体电解质层和负极层进行粘贴后，将其夹入两个铝层压板树脂薄膜间，通过熔融粘合制作了板状电池。制作电池后，在 60℃下加热 24 小时进行热聚合。

10 对实施例 11、25 的电池，以恒电流 2.3mA 充电到电池电压 4.1V，到达 4.1V 后，以恒电压充电 12 小时。分别以恒电流 2.3mA 把各电池放电到电池电压 2.75V。

图 9 表示各电池的循环特性（循环次数和放电容量的关系）。

15 根据该试验结果判明，实施例 25 的电池的电池特性比实施例 11 的电池好。即，把注入了加有光聚合引发剂和热聚合引发剂的前体溶液的正极、负极中任一方电极、与浸渍了所述前体溶液的成为固体电解质层的无纺布合起来，进行第一次聚合反应（光聚合），使其与注入了仅添加热聚合引发剂（不添加光聚合引发剂）的前体溶液的另一方电极进行组合，进行第二次聚合反应（热聚合）制作的电池（实施
20 例 25），与两方电极和固体电解质层使用添加了光聚合引发剂和热聚合引发剂双方的前体溶液，进行第一次光聚合、第二次热聚合制作的电池（实施例 11）比，具有优良的电池特性。这是因为采用实施例 25 的聚合方法，可以提高正极层/固体电解质层/负极层各界面的粘着性，
25 从而提高了负荷特性。

（实施例 26）

[正极及负极的制作]

30 除使用 X 线广角衍射法 (d_{002}) = 0.336nm、(Lc) = 100nm、(La) = 97nm、BET 法比表面积为 2m²/g、平均粒径 10nm 的表面非晶质石

墨作为负极活性物质以外，和实施例 10 相同，制作了正极和负极。

[电池的装配]

和实施例 15 相同，制作凝胶状固体电解质、正极层和负极层，
5 并对它们进行组合而制作了电池。制作电池后，在 60℃下加热 72 小时，进行热聚合。

对实施例 15、26 的电池，以恒电流 2.3mA 充电到电池电压 4.1V，
到达 4.1V 后，以恒电压充电 12 小时。分别以恒电流 2.3mA 把各电池
10 放电到电池电压 2.75V。

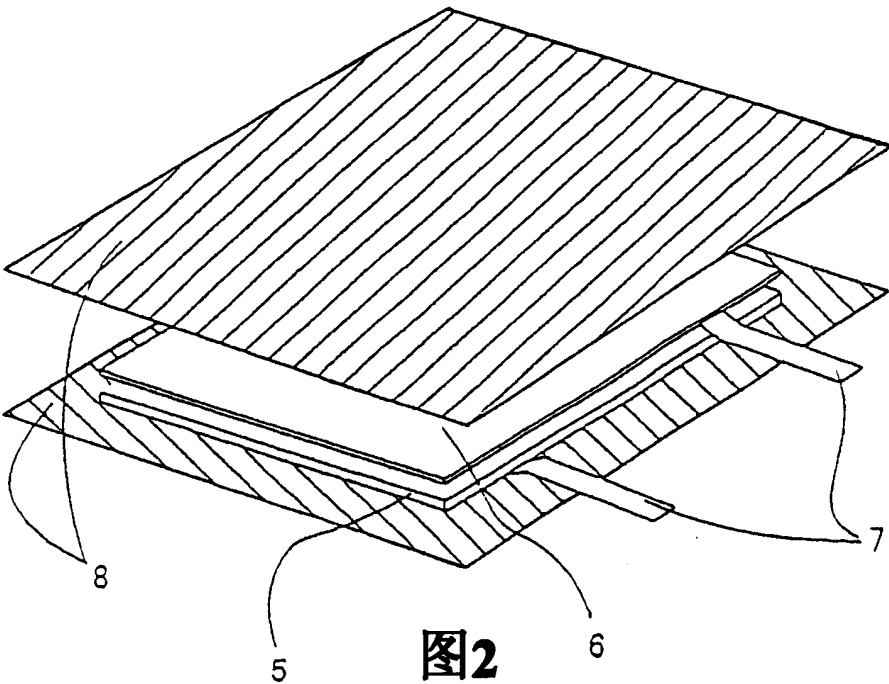
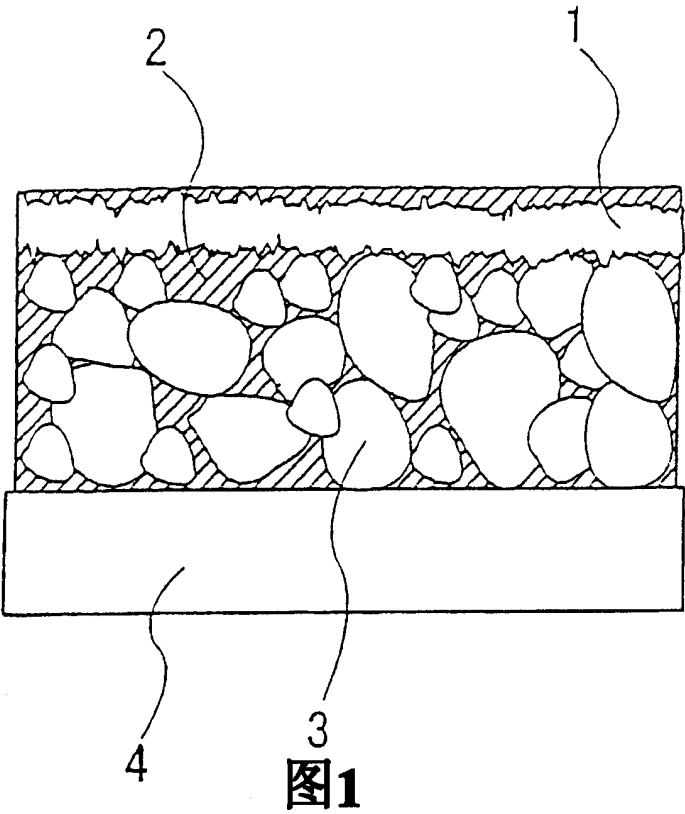
图 10 表示各电池的循环特性（循环次数和放电容量的关系）。

根据该试验结果可以判明，通过使用石墨粒子表面附着了非晶碳
15 的表面非晶质石墨作为负极活性物质，可以改善循环特性。这是因为
通过使用表面非晶质石墨，可以抑止与固体电解质的副反应。

以上具体说明了本发明，但本发明并不局限于此，可以使用面向
各种目的的最佳组合。

20

根据本发明，可以减少成为复合电极内部的固体电解质的未反应
单体及未反应聚合引发剂的量，同时提高正极层/固体电解质层/负极
层各界面的粘着性，所以能够提供具有优良的电池特性及高负荷特
性、特别是优良的循环特性，并且电池特性的稳定性优良的锂聚合物
25 二次电池。



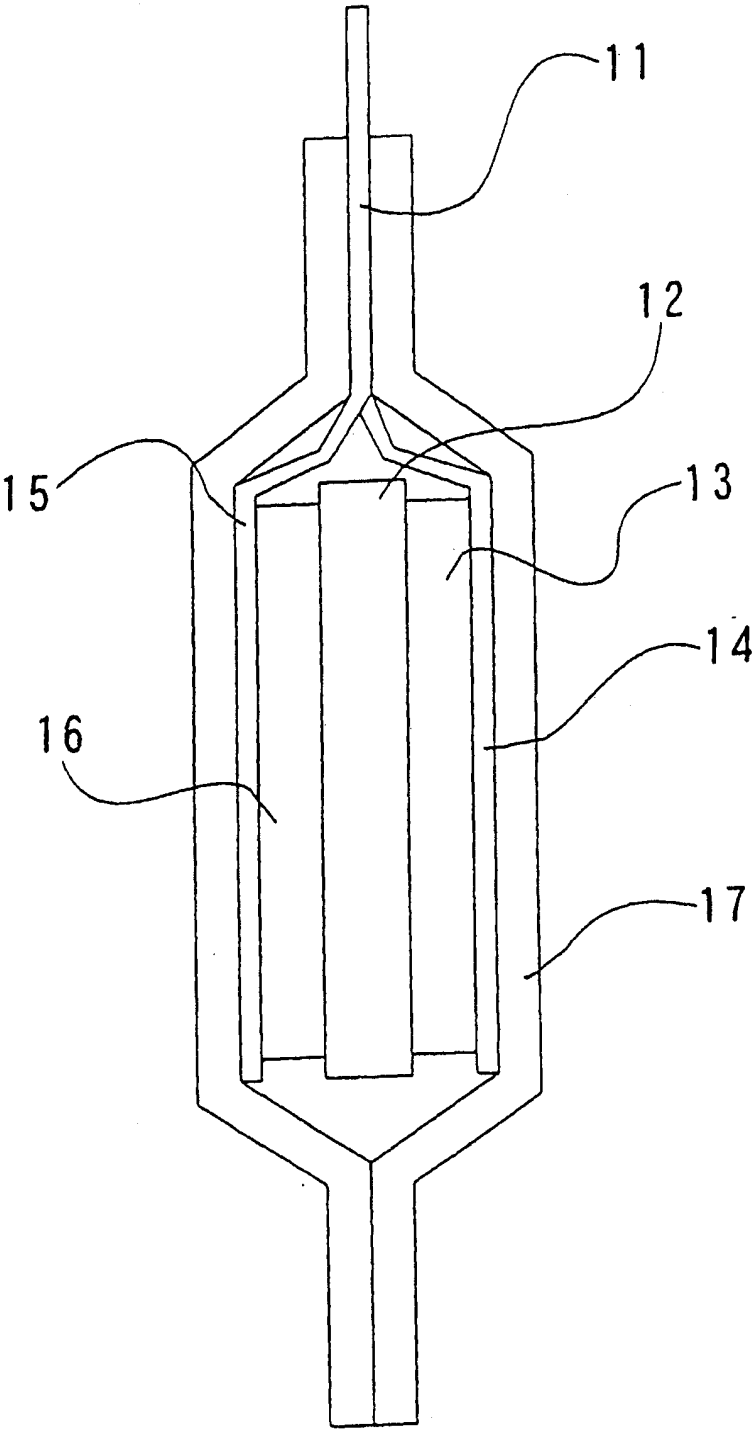


图3

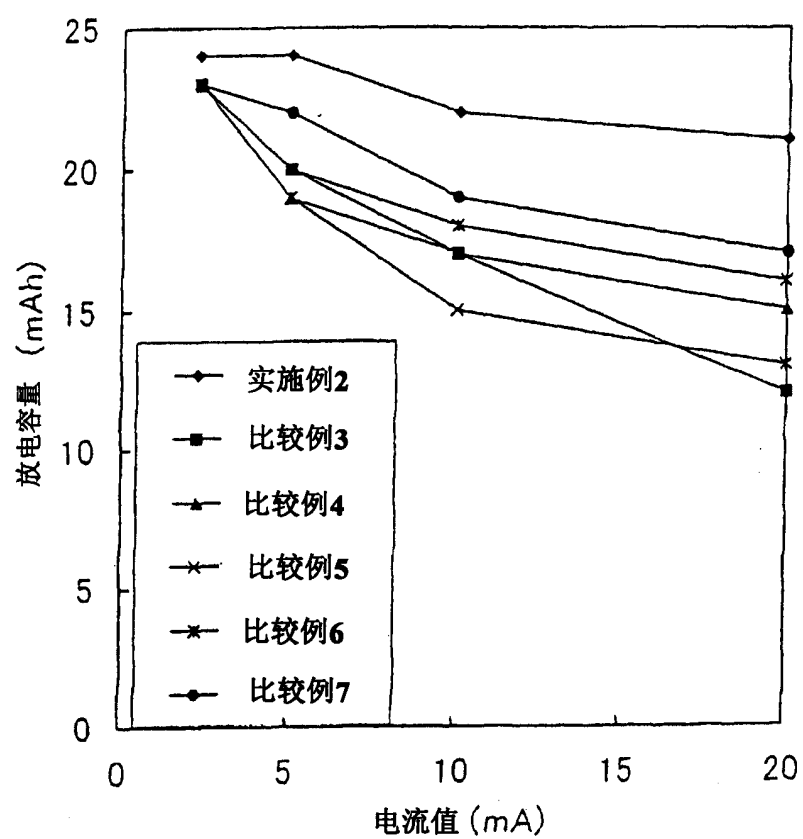


图4

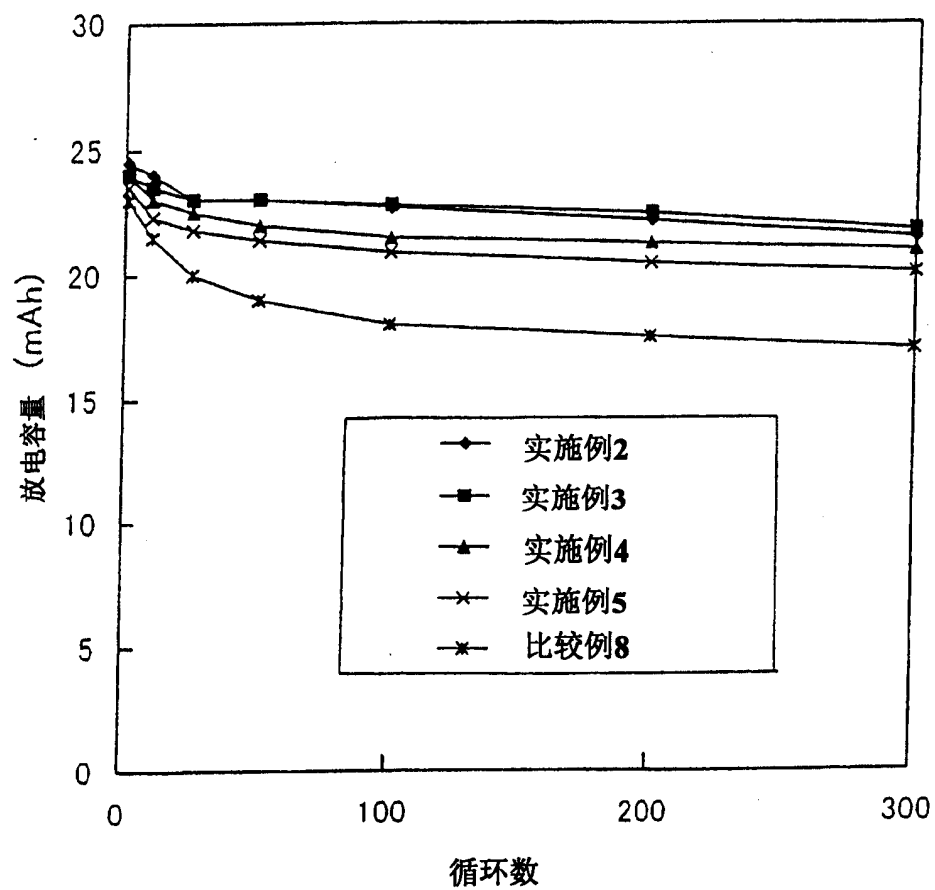


图5

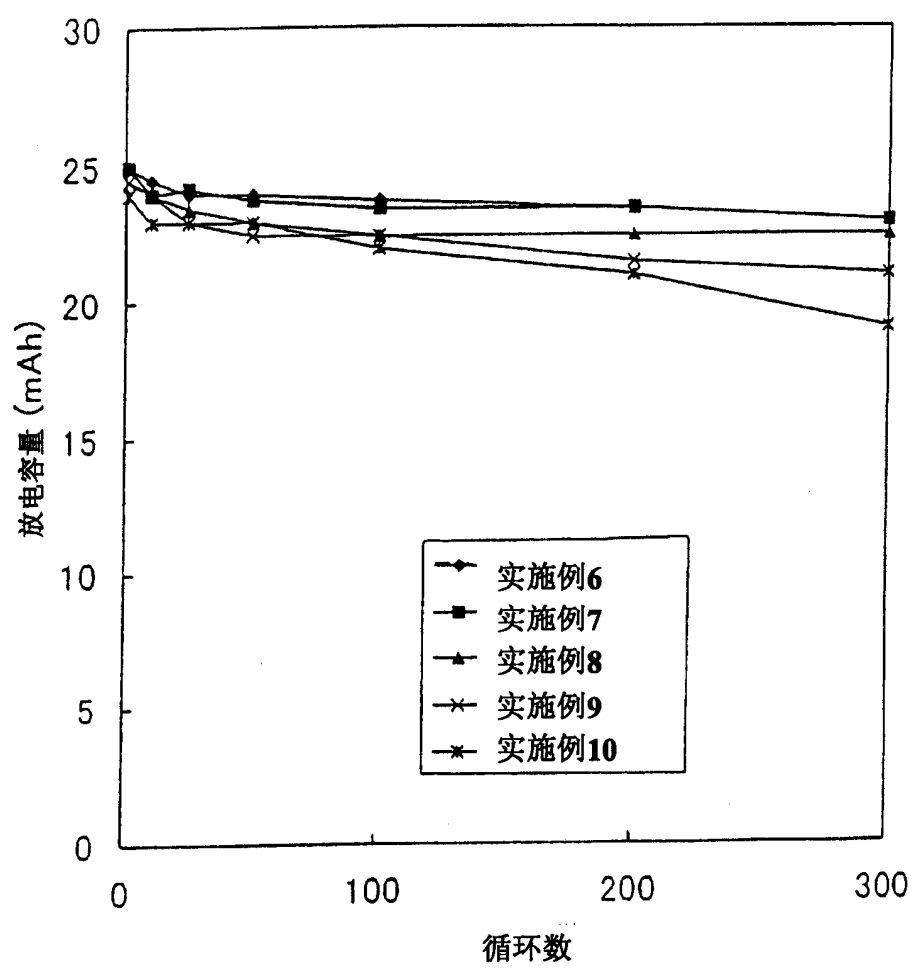


图6

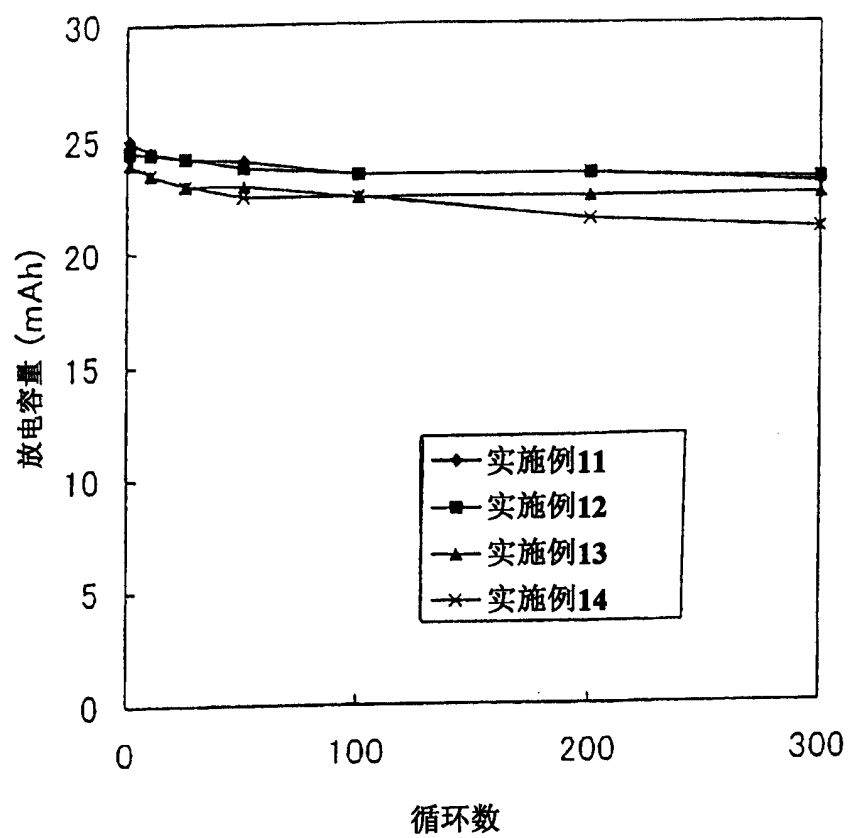
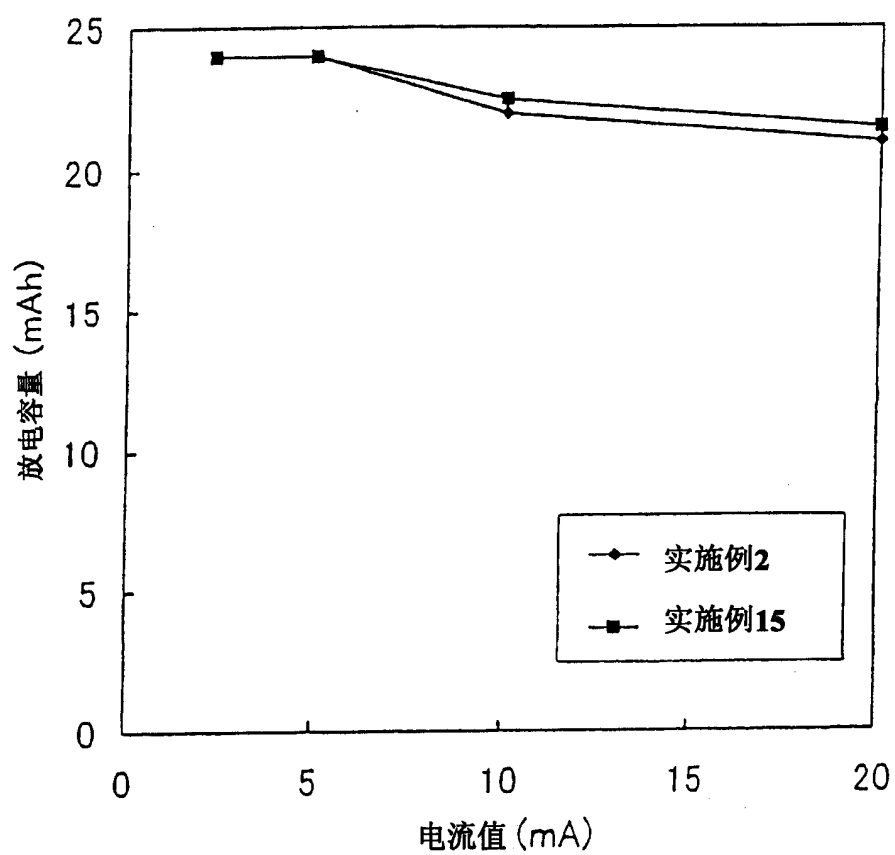
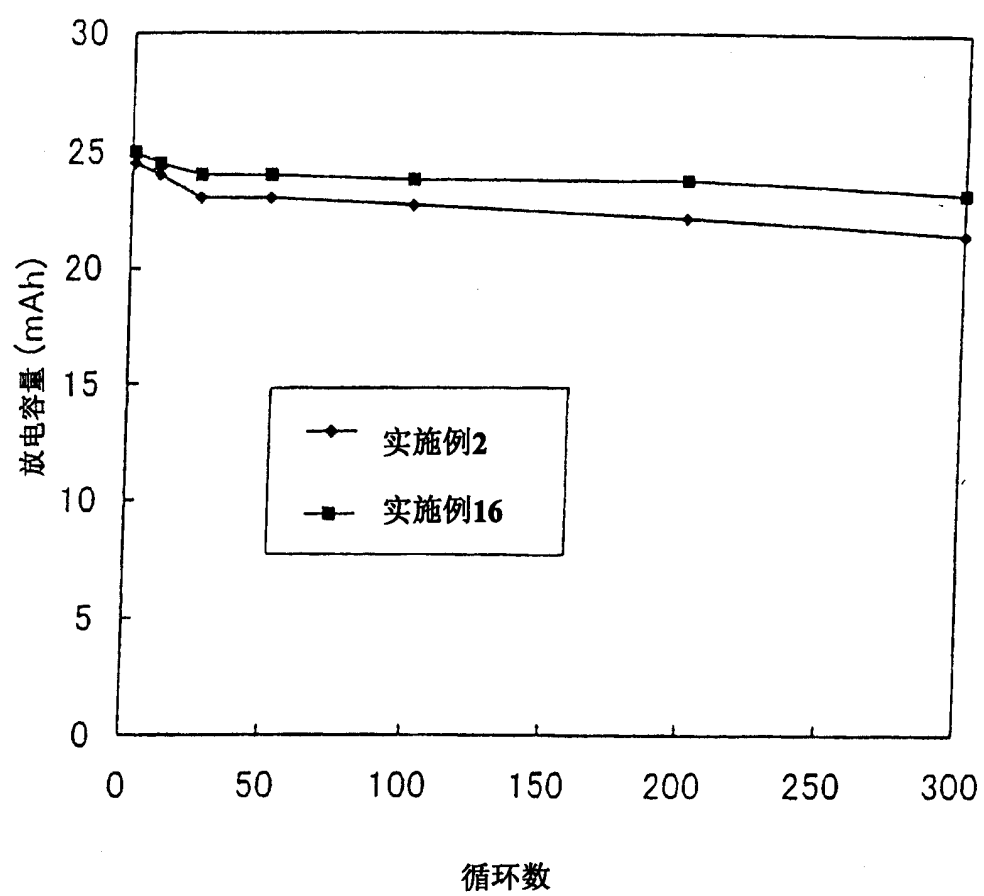
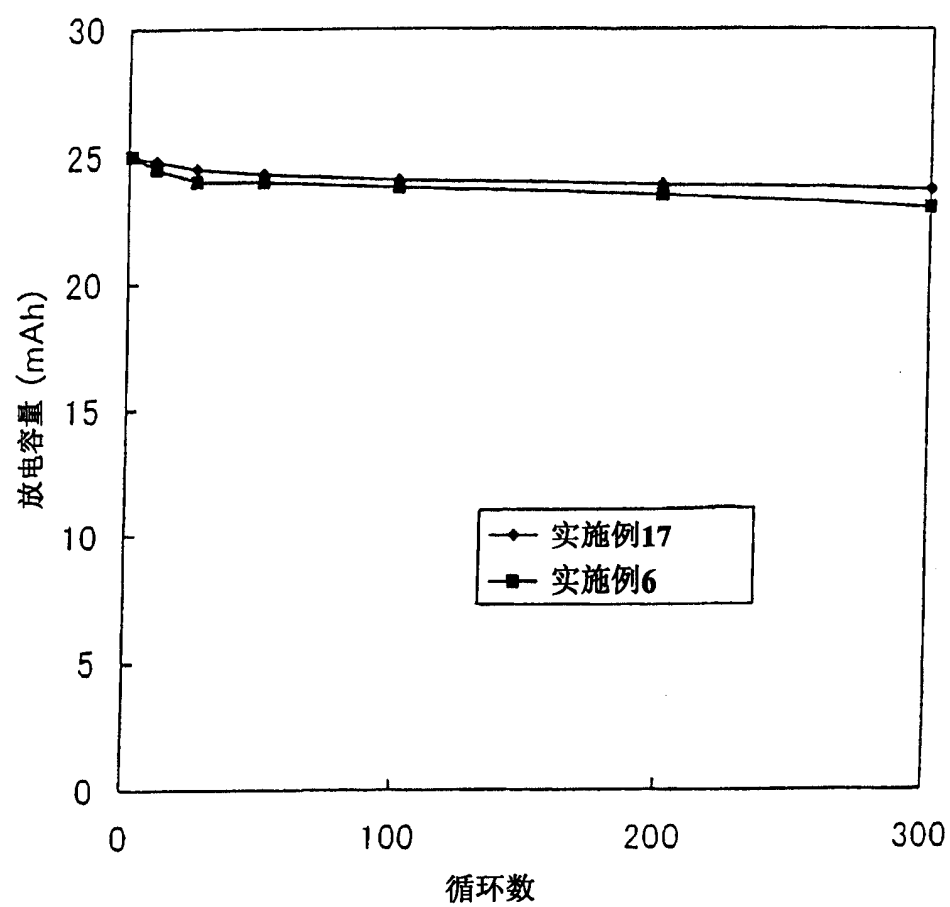


图7

**图8**

**图9**

**图10**