

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4395866号
(P4395866)

(45) 発行日 平成22年1月13日(2010.1.13)

(24) 登録日 平成21年10月30日(2009.10.30)

(51) Int.Cl. F I
HO 1 M 4/02 (2006.01) HO 1 M 4/02 1 O 1
HO 1 M 4/66 (2006.01) HO 1 M 4/02 1 O 5
HO 1 M 4/66 A

請求項の数 42 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2004-308718 (P2004-308718)	(73) 特許権者	590002817
(22) 出願日	平成16年10月22日(2004.10.22)		三星エスディアイ株式会社
(65) 公開番号	特開2005-129535 (P2005-129535A)		大韓民国京畿道水原市靈通區梅灘洞 6 7 3
(43) 公開日	平成17年5月19日(2005.5.19)		ー 7
審査請求日	平成16年10月26日(2004.10.26)	(74) 代理人	110000981
(31) 優先権主張番号	2003-074218		アイ・ピー・ディー国際特許業務法人
(32) 優先日	平成15年10月23日(2003.10.23)	(74) 代理人	100095957
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		弁理士 亀谷 美明
		(74) 代理人	100096389
			弁理士 金本 哲男
		(72) 発明者	黄 徳哲
			大韓民国京畿道水原市靈通區シン洞 5 7 5
		(72) 発明者	崔 允碩
			大韓民国京畿道水原市靈通區シン洞 5 7 5

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムポリマー二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材に蒸着された負極活物質層を有する負極と；
正極活物質を有する正極と；
リチウム塩と、有機溶媒と、ポリマーとを有するポリマー電解質と；
を備え、
前記基材は、支持ポリマーフィルムに蒸着された集電体からなり、

前記支持ポリマーフィルムに蒸着された集電体の厚さは、5 0 ~ 3 0 0 0 0 であることを特徴とする、リチウムポリマー二次電池。

【請求項 2】

前記集電体は、Ni, Ti, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Co, Cr, W, Mo, Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In, 及び Zn からなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合物を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 3】

前記支持ポリマーフィルムに蒸着された集電体の厚さは、6 0 ~ 3 0 0 0 0 であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 4】

前記支持ポリマーフィルムに蒸着された集電体の厚さは、7 5 ~ 1 0 0 0 0 であることを特徴とする、請求項 3 に記載のリチウムポリマー二次電池。

10

20

【請求項 5】

前記支持ポリマーフィルムにおける支持ポリマーは、融点が 80 以上であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 6】

前記支持ポリマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン、及びポリスルホンからなる群より選択されることを特徴とする、請求項 5 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 7】

前記支持ポリマーフィルムは、シリコンを含む離型剤層をさらに有することを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

10

【請求項 8】

前記支持ポリマーフィルムの厚さは、1 ~ 200 μm であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 9】

前記支持ポリマーフィルムの厚さは、2 ~ 100 μm であることを特徴とする、請求項 8 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 10】

前記支持ポリマーフィルムの厚さは、3 ~ 50 μm であることを特徴とする、請求項 9 に記載のリチウムポリマー二次電池。

20

【請求項 11】

前記蒸着された負極活物質層の厚さは、1 ~ 100 μm であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 12】

前記蒸着された負極活物質層の厚さは、2 ~ 90 μm であることを特徴とする、請求項 11 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 13】

前記蒸着された負極活物質層の厚さは、3 ~ 80 μm であることを特徴とする、請求項 12 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 14】

前記負極活物質は、リチウム金属、リチウム金属合金、及びリチウムと可逆的に化合物を形成することができる物質からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

30

【請求項 15】

前記リチウム金属合金は、Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In, 及び Zn からなる群より選択される少なくとも一つの物質を含み、前記リチウムと可逆的に化合物を形成することができる物質は、Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In, 及び Zn からなる群より選択される少なくとも一つの物質を含むことを特徴とする、請求項 14 に記載のリチウムポリマー二次電池。

40

【請求項 16】

前記負極活物質層の表面に保護膜をさらに有することを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 17】

前記保護膜は、ポリマー物質、無機物質、またはその混合物を含むことを特徴とする、請求項 16 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 18】

前記保護膜は、単一膜または多重膜であることを特徴とする、請求項 16 または 17 のいずれか 1 項に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 19】

50

前記無機物質は、 LiPON 、 Li_2CO_3 、 Li_3N 、 Li_3PO_4 、及び $\text{Li}_5\text{P}\text{O}_4$ であることを特徴とする、請求項 17 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 20】

前記無機物質を含む保護膜の厚さは、 $10 \sim 20,000$ であることを特徴とする、請求項 16 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 21】

前記ポリマー物質は、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(ビニルブチラル-コ-ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート)、ポリ(メチルメタクリレート-コ-アクリル酸エチル)、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル-コ-ビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリ(1-ビニルピロリドン-コ-ビニルアセテート)、セルロースアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリビニルエーテル、アクリロニトリル-ブタジエンラバー、スチレン-ブタジエンラバー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、スルホン化スチレン/エチレン-ブチレン/スチレントリブロックポリマー、及びポリエチレンオキシドからなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合物であることを特徴とする、請求項 17 に記載のリチウムポリマー二次電池。

10

【請求項 22】

前記ポリマー物質を含む前記保護膜の厚さは、 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項 17 に記載のリチウムポリマー二次電池。

20

【請求項 23】

前記正極活物質は、リチウムイオンを可逆的に挿入または脱離可能な化合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 24】

前記正極活物質は、下記化学式 2 ~ 15 からなる群より選択される化合物、または前記化合物の表面にコーティング層をさらに有するものであることを特徴とする、請求項 23 に記載のリチウムポリマー二次電池。

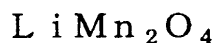
【化 1】

30



・・・(化学式 2)

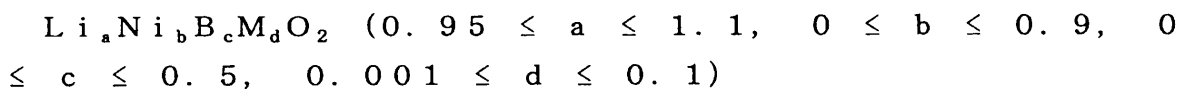
【化 2】



・・・(化学式 3)

【化 3】

40



・・・(化学式 4)

【化 4】

$\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{MeO}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq b \leq 0.9$,
 $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$)
... (化学式 5)

【化 5】

$\text{Li}_a\text{AM}_b\text{O}_2$ ($0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$)
... (化学式 6)

10

【化 6】

$\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{MbO}_4$ ($0.95 \leq a \leq 1.1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$)
... (化学式 7)

【化 7】

DS_2
... (化学式 8)

20

【化 8】

LiDS_2
... (化学式 9)

【化 9】

V_2O_5
... (化学式 10)

30

【化 10】

LiV_2O_5
... (化学式 11)

【化 11】

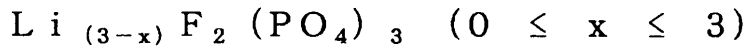
LiEO_2
... (化学式 12)

40

【化 12】

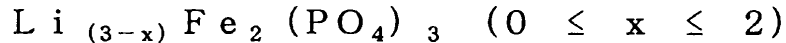
LiNiVO_4
... (化学式 13)

【化 1 3】



・・・(化学式 1 4)

【化 1 4】



・・・(化学式 1 5)

10

(前記化学式 2 ~ 1 5 で,
A は Co, Ni, 及び Mn からなる群より選択されるものであり,
B は Co または Mn であり,
D は Ti または Mo であり,
E は Cr, V, Fe, Sc, 及び Y からなる群より選択されるものであり,
F は V, Cr, Mn, Co, Ni, 及び Cu からなる群より選択されるものであり,
M は Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, 及び V からなる群より選択される遷移金属またはランタナイド金属のうちの少なくとも一つ以上の金属である。)

【請求項 2 5】

前記正極活物質は、無機硫黄、 Li_2S_n ($n = 1$), 及びカーボン硫黄ポリマー [$(\text{C}_2\text{S}_x)_n$, $x = 2.5 \sim 5.0$, $n = 2$] からなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

20

【請求項 2 6】

前記ポリマー電解質は、非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む電解液にポリマー形成用化合物及び開始剤を添加した電解質前駆体溶液を使用して電池を組立てた後、重合反応が起こる温度で重合させて製造されることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 2 7】

前記ポリマー形成用化合物は、前記ポリマー形成用化合物の末端に炭素 - 炭素二重結合を一つ以上有する化合物であることを特徴とする、請求項 2 6 に記載のリチウムポリマー二次電池。

30

【請求項 2 8】

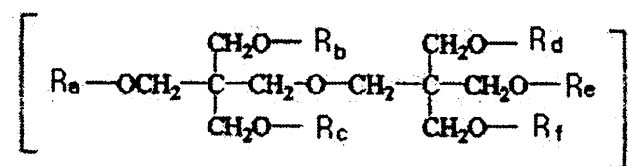
前記ポリマー形成用化合物は、多官能性アクリレート（ポリエステルポリオールが有する水酸基の少なくとも一部を（メタ）アクリル酸エステルに変換したポリエステル（メタ）アクリレートのポリマー）、ポリ（エチレングリコール）ジメタクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジアクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジビニルエーテルエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジビニルエーテルヘキサジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレート、カプロラクトンアクリレート、およびこれらの混合物からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 2 7 に記載のリチウムポリマー二次電池。

40

【請求項 2 9】

前記ポリマー形成用化合物は、下記化学式 1 6 ~ 1 8 で示される化合物のうちの一つであることを特徴とする、請求項 2 6 に記載のリチウムポリマー二次電池。

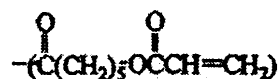
【化 1 5】



・・・(化学式 1 6)

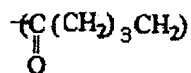
(前記化学式 1 6 で, $\text{R}_a \sim \text{R}_f$ は各々下記化学式 1 6 a または 1 6 b のうちの一つである。)

【化 1 6】



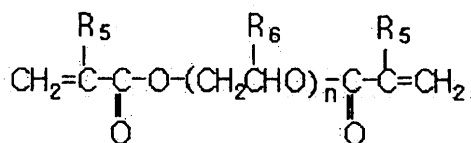
・・・(化学式 1 6 a)

【化 1 7】



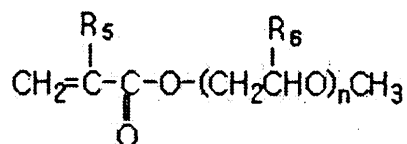
・・・(化学式 1 6 b)

【化 1 8】



・・・(化学式 1 7)

【化 1 9】



・・・(化学式 1 8)

(前記化学式 1 7 及び 1 8 で, 前記 R_5 は H または CH_3 であり, n は 1 ~ 1 0 0, 0 0 0 であり, R_6 は H または CH_3 である。)

【請求項 3 0】

前記ポリエステルポリオールは, 水平均分子量が 1 5 0 ~ 1 0 0, 0 0 0 であり, 前記ポリエステルポリオールに含まれる水酸基が 5 ~ 5 0 0 個であることを特徴とする, 請求項 2 8 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 3 1】

前記ポリエステルポリオールは, 下記化学式 1 9 で示されるヒドロキシカルボン酸を縮

10

20

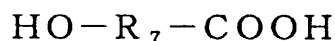
30

40

50

重合させて製造されることを特徴とする，請求項 28 または 30 のいずれか 1 項に記載のリチウムポリマー二次電池。

【化 20】



・・・(化学式 19)

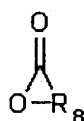
(前記化学式 19 で， R_7 は直鎖状または分枝状の炭素数 1 ～ 20 個のアルキレン基である。)

10

【請求項 32】

前記ポリエステルポリオールは，下記化学式 20 で示されるラク톤を開環重合させて製造されるポリマーであることを特徴とする，請求項 28 または 30 のいずれか 1 項に記載のリチウムポリマー二次電池。

【化 21】



20

・・・(化学式 20)

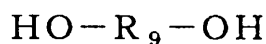
(前記化学式 20 で， R_8 は直鎖状または分枝状の炭素数 2 ～ 20 個のアルキレン基である。)

【請求項 33】

前記ポリエステルポリオールは，下記化学式 21 で示されるグリコールと下記化学式 22 で示されるジカルボン酸とを縮重合させて製造されるポリマーであることを特徴とする，請求項 28 または 30 のいずれか 1 項に記載のリチウムポリマー二次電池。

【化 22】

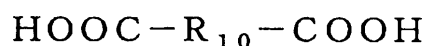
30



・・・(化学式 21)

(前記化学式 21 で， R_9 は直鎖状，分枝状または環構造の炭素数 2 ～ 50 個の炭化水素基を有し，この炭化水素基は，二重結合，芳香環，またはエーテル結合を含む。)

【化 23】



40

・・・(化学式 22)

(前記化学式 22 で， R_{10} は直鎖状，分枝状または環構造の炭素数 1 ～ 20 個の炭化水素基を有し，この炭化水素基は，二重結合，芳香環，またはエーテル結合を含む。)

【請求項 34】

前記グリコールは，エチレングリコールまたはジエチレングリコールであり，前記ジカルボン酸は，アジピン酸あるいはコハク酸であることを特徴とする，請求項 33 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 35】

前記開始剤は，分解されて窒素または二酸化炭素を発生させる化合物であることを特徴

50

とする、請求項 2 6 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 3 6】

前記開始剤は、ジベンゾイルペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、及びジデカノイルペルオキシドからなる群より選択されるジアシルペルオキシド類；ジクミルペルオキシド、ジ - t - ブチルペルオキシド、及び 2, 5 - ジメチル - 2, 5 - ジ - (t - ブチルペルオキシ) ヘキサンからなる群より選択されるジアルキルペルオキシド類； - クミルペルオキシネオデカノエート、1 - 1 - ジメチル - 3 - ヒドロキシブチルペルオキシ 2 - エチルヘキサノエート、及び t - ブチルペルオキシピバレートからなる群より選択されるペルオキシエステル類；2, 5 - ジヒドロペルオキシ - 2, 5 - ジメチルヘキサン、クメンヒドロペルオキシド及び t - ブチルヒドロペルオキシドからなる群より選択される 3 次アルキルヒドロペルオキシド類；2, 2 - ジ - (t - ブチルペルオキシ) ブタン及びエチル 3, 3 - ジ - (t - ブチルペルオキシ) - ブチレートからなる群より選択されるペルオキシケタル類；ジ (n - プロピル) ペルオキシ - ジカーボネート、ジ (sec - ブチル) ペルオキシ - ジカーボネート、及びジ (2 - エチルヘキシル) ペルオキシ - ジカーボネートからなる群より選択されるペルオキシジカーボネート類；アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ類；からなる群より選択される一つ以上であることを特徴とする、請求項 3 5 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 3 7】

前記非水性有機溶媒は、ベンゼン、トルエン、フルオロベンゼン、1, 2 - ジフルオロベンゼン、1, 3 - ジフルオロベンゼン、1, 4 - ジフルオロベンゼン、1, 2, 3 - トリフルオロベンゼン、1, 2, 4 - トリフルオロベンゼン、クロロベンゼン、1, 2 - ジクロロベンゼン、1, 3 - ジクロロベンゼン、1, 4 - ジクロロベンゼン、1, 2, 3 - トリクロロベンゼン、1, 2, 4 - トリクロロベンゼン、ヨードベンゼン、1, 2 - ジヨードベンゼン、1, 3 - ジヨードベンゼン、1, 4 - ジヨードベンゼン、1, 2, 3 - トリヨードベンゼン、1, 2, 4 - トリヨードベンゼン、フルオロトルエン、1, 2 - ジフルオロトルエン、1, 3 - ジフルオロトルエン、1, 4 - ジフルオロトルエン、1, 2, 3 - トリフルオロトルエン、1, 2, 4 - トリフルオロトルエン、クロロトルエン、1, 2 - ジクロロトルエン、1, 3 - ジクロロトルエン、1, 4 - ジクロロトルエン、1, 2, 3 - トリクロロトルエン、1, 2, 4 - トリクロロトルエン、ヨードトルエン、1, 2 - ジヨードトルエン、1, 3 - ジヨードトルエン、1, 4 - ジヨードトルエン、1, 2, 3 - トリヨードトルエン、1, 2, 4 - トリヨードトルエン、R - CN (ここで、R は直鎖状、分枝状、または環構造の炭素数 2 ~ 50 個の炭化水素基を有し、この炭化水素基は、二重結合、芳香環、またはエーテル結合を含んでいても良い)、ジメトキシホルムアミド、酢酸メチル、キシレン、シクロヘキサン、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、ジメトキシエタン、1, 3 - ジオキソラン、ジグライム、テトラグライム、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、 - ブチロラクトン、及びスルホランからなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合電解液であることを特徴とする、請求項 2 6 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 3 8】

前記リチウム塩は、リチウムヘキサフルオロホスフェート、リチウムテトラフルオロボレート、リチウムヘキサフルオロアルセナート、過塩素酸リチウム、リチウムトリフルオロメタンスルホネート、リチウムビス (トリフルオロメチル) スルホンイミド、及びリチウムビス (ペルフルオロエチルスルホニル) イミドからなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合物であることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 3 9】

前記ポリマー形成用化合物及び前記電解液の重量比は、前記ポリマー形成用化合物の重

量 1 に対して前記電解液の重量が 1 ~ 1 , 0 0 0 であることを特徴とする , 請求項 2 6 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 4 0】

前記ポリマー形成用化合物及び前記電解液の重量比は , 前記ポリマー形成用化合物の重量 1 に対して前記電解液の重量が 5 ~ 2 0 0 であることを特徴とする , 請求項 3 9 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【請求項 4 1】

前記ポリマー形成用化合物及び前記開始剤の重量比は , 前記ポリマー形成用化合物の重量 1 に対して前記開始剤の重量が 0 . 0 0 0 1 ~ 0 . 5 であることを特徴とする , 請求項 2 6 に記載のリチウムポリマー二次電池。

10

【請求項 4 2】

前記ポリマー形成用化合物及び前記開始剤の重量比は , 前記ポリマー形成用化合物の重量 1 に対して前記開始剤の重量が 0 . 0 0 1 ~ 0 . 2 であることを特徴とする , 請求項 4 1 に記載のリチウムポリマー二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明はリチウムポリマー二次電池に関し , より詳しくは向上したサイクル寿命特性を有するリチウムポリマー二次電池に関する。

20

【背景技術】

【0 0 0 2】

最近の携帯用小型電子機器の電源として注目されているリチウム二次電池は , 有機電解液を使用することにより , 既存のアルカリ水溶液を使用した電池に比べて 2 倍以上の高い放電電圧で , かつ高いエネルギー密度を示す電池である。

【0 0 0 3】

リチウム二次電池の正極活物質としては , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) などのようにリチウムの挿入が可能な構造を有するリチウム及び遷移金属からなる酸化物が主に使用されている。

【0 0 0 4】

30

負極活物質としては , 初期にはリチウム金属を使用した , が , デンドライトが発生するため寿命が非常に短くなるという問題点などにより , 最近ではリチウムの挿入 / 脱離が可能な人造黒鉛 , 天然黒鉛 , ハードカーボンを含む様々な形態の炭素系材料が使用されている。

【0 0 0 5】

しかし , 上記炭素系材料の負極活物質は , デンドライトの発生の問題を解決することはでき , かつ低電位で電圧平坦性が良好で優れた寿命特性を有してはいるが , 有機電解液との高い反応性 , 負極活物質内リチウムの低い拡散速度などにより , 電力特性の低下 , 初期不可逆の発生 , 充放電中の電極に膨潤現象がおきるなどの問題点がある。

【0 0 0 6】

これにより , リチウム金属でデンドライトが発生するという問題を解決して優れた寿命特性を有するように , リチウム合金を負極活物質として使用するための研究が進められた。特許文献 1 によると , リチウムと合金されない金属及びリチウムと合金される金属を含む負極が開示されている。この特許で , 上記リチウムと合金されない金属は集電体の役割を果たし , 上記リチウムと合金される金属は充電時に正極から抜け出したリチウムイオンと合金を形成し , この合金が負極活物質として作用するので , 負極は充電時にリチウムを含む。

40

【0 0 0 7】

【特許文献 1】米国特許第 6 , 0 5 1 , 3 4 0 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 8 】

しかしながら上記従来の方法では、リチウム合金でも満足できる程度の電池特性、特にサイクル寿命特性を得ることは難しいという問題があった。

【 0 0 0 9 】

そこで、本発明は、このような問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、デンドライトの発生を防止しつつ、サイクル寿命特性の優れる新規かつ改良されたりチウムポリマー二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

上記課題を解決するために、本発明のある観点によれば、基材に蒸着された負極活物質層を含む負極と；正極活物質を含む正極と；及びリチウム塩、有機溶媒、及びポリマーを含むポリマー電解質と；を含む、リチウムポリマー二次電池が提供される。

10

【 0 0 1 1 】

また、上記基材は、集電体、支持ポリマーフィルム、及び支持ポリマーフィルムに蒸着された集電体からなる群より選択されてもよい。

【 0 0 1 2 】

また、上記集電体は、Ni, Ti, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Co, Cr, W, Mo, Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In, 及びZnからなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合物を含んでもよい。

【 0 0 1 3 】

また、上記支持ポリマーフィルムに蒸着された集電体の厚さは、50～30000 であるとよい。

20

【 0 0 1 4 】

また、上記支持ポリマーフィルムに蒸着された集電体の厚さは、好ましくは60～30000 であるとよい。

【 0 0 1 5 】

また、上記支持ポリマーフィルムに蒸着された集電体の厚さは、より好ましくは75～10000 であるとよい。

【 0 0 1 6 】

また、上記支持ポリマーフィルムにおける支持ポリマーは、融点が80 以上であつてもよい。

30

【 0 0 1 7 】

また、上記支持ポリマーは、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン、及びポリスルホンからなる群より選択されてもよい。

【 0 0 1 8 】

また、上記支持ポリマーフィルムは、シリコンを含む離型剤層をさらに有してもよい。

【 0 0 1 9 】

また、上記支持ポリマーフィルムの厚さは、1～200 μm であるとよい。

【 0 0 2 0 】

また、上記支持ポリマーフィルムの厚さは、好ましくは2～100 μm であるとよい。

40

【 0 0 2 1 】

また、上記支持ポリマーフィルムの厚さは、より好ましくは3～50 μm であるとよい。

【 0 0 2 2 】

また、上記蒸着された負極活物質層の厚さは、1～100 μm であるとよい。

【 0 0 2 3 】

また、上記蒸着された負極活物質層の厚さは、好ましくは2～90 μm であるとよい。

【 0 0 2 4 】

また、上記蒸着された負極活物質層の厚さは、より好ましくは3～80 μm であるとよ

50

い。

【 0 0 2 5 】

また，上記負極活物質は，リチウム金属，リチウム金属合金，及びリチウムと可逆的に化合物を形成することができる物質からなる群より選択されるものを含んでもよい。

【 0 0 2 6 】

また，上記リチウム金属合金は，Al，Mg，K，Na，Ca，Sr，Ba，Si，Ge，Sb，Pb，In，及びZnからなる群より選択される少なくとも一つ以上の物質を含み，上記リチウムと可逆的に化合物を形成することができる物質は，Al，Mg，K，Na，Ca，Sr，Ba，Si，Ge，Sb，Pb，In，及びZnからなる群より選択される少なくとも一つ以上の物質を含んでもよい。

10

【 0 0 2 7 】

また，上記負極活物質層の表面に保護膜をさらに含んでもよい。

【 0 0 2 8 】

また，上記保護膜は，ポリマー物質，無機物質，またはその混合物を含んでもよい。

【 0 0 2 9 】

また，上記保護膜は，単一膜または多重膜であってもよい。

【 0 0 3 0 】

また，上記無機物質は，LiPON，Li₂CO₃，Li₃N，Li₃PO₄，及びLi₅PO₄であってもよい。

【 0 0 3 1 】

また，上記無機物質を含む保護膜の厚さは，10～20，000 であってもよい。

20

【 0 0 3 2 】

また，上記ポリマー物質は，ポリフッ化ビニリデン，ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー，ポリ（ビニルアセテート），ポリ（ビニルブチラル-コ-ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート），ポリ（メチルメタクリレート-コ-アクリル酸エチル），ポリアクリロニトリル，ポリ塩化ビニル-コ-ビニルアセテート，ポリビニルアルコール，ポリ（1-ビニルピロリドン-コ-ビニルアセテート），セルロースアセテート，ポリビニルピロリドン，ポリアクリレート，ポリメタクリレート，ポリオレフィン，ポリウレタン，ポリビニルエーテル，アクリロニトリル-ブタジエンラバー，スチレン-ブタジエンラバー，アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン，スルホン化スチレン/エチレン-ブチレン/スチレントリブロックポリマー，及びポリエチレンオキシドからなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合物であってもよい。

30

【 0 0 3 3 】

また，上記ポリマー物質を含む保護膜の厚さは，0.01～10 μmであってもよい。

【 0 0 3 4 】

また，上記正極活物質は，リチウムイオンを可逆的に挿入または脱離可能な化合物であってもよい。

【 0 0 3 5 】

また，上記正極活物質は，下記化学式2～15からなる群より選択される化合物であってもよく，または上記化合物の表面にコーティング層をさらに有するものであってもよい。

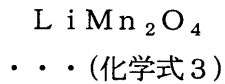
40

【化1】

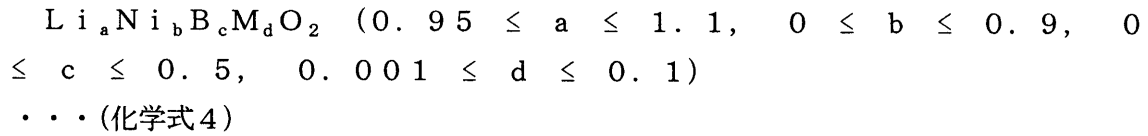


・・・(化学式2)

【化 2】

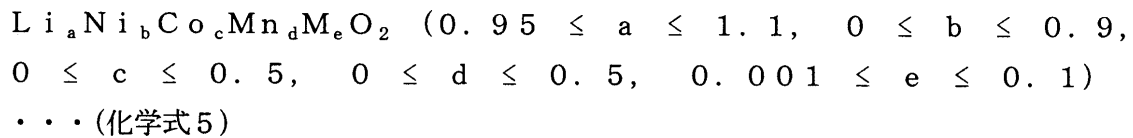


【化 3】

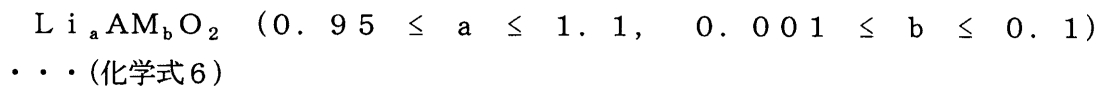


10

【化 4】

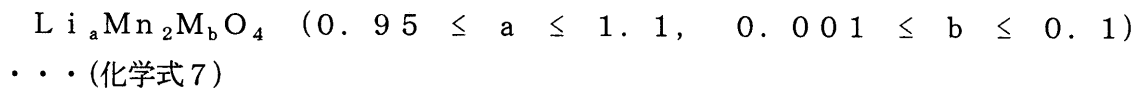


【化 5】

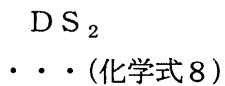


20

【化 6】

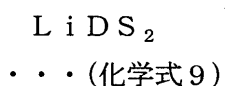


【化 7】

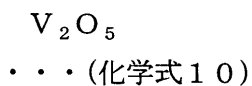


30

【化 8】

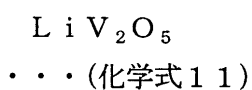


【化 9】



40

【化 10】

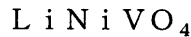


【化 1 1】



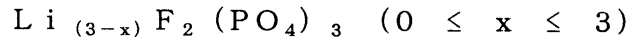
・・・(化学式 1 2)

【化 1 2】



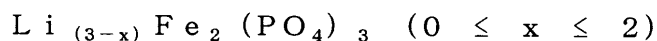
・・・(化学式 1 3)

【化 1 3】



・・・(化学式 1 4)

【化 1 4】



・・・(化学式 1 5)

(上記化学式 2 ~ 1 5 で,
A は Co, Ni, 及び Mn からなる群より選択されるものであり,
B は Co または Mn であり,
D は Ti または Mo であり,
E は Cr, V, Fe, Sc, 及び Y からなる群より選択されるものであり,
F は V, Cr, Mn, Co, Ni, 及び Cu からなる群より選択されるものであり,
M は Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, 及び V からなる群より選択される遷移金属またはランタナイド金属のうちの少なくとも一つ以上の金属である。)

【0 0 3 6】

また, 上記正極活物質は, 無機硫黄, Li_2S_n ($n = 1$), 及びカーボン硫黄ポリマー [$(\text{C}_2\text{S}_x)_n$, $x = 2.5 \sim 5.0$, $n = 2$] からなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合物であってもよい。

【0 0 3 7】

また, 上記ポリマー電解質は, 非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む電解液にポリマー形成用化合物及び開始剤を添加した電解質前駆体溶液を使用して電池を組立てた後, 重合反応が起こる温度で重合させて製造されてもよい。

【0 0 3 8】

また, 上記ポリマー形成用化合物は, 上記ポリマー形成用化合物の末端に炭素 - 炭素二重結合を一つ以上有する化合物であってもよい。

【0 0 3 9】

また, 上記ポリマー形成用化合物は, 多官能性アクリレート (ポリエステルポリオールが有する水酸基の少なくとも一部を (メタ) アクリル酸エステルに変換したポリエステル (メタ) アクリレートのポリマー (重合体)), ポリ (エチレングリコール) ジメタクリレート, ポリ (エチレングリコール) ジアクリレート, ポリ (エチレングリコール) ジビニルエーテルエチレングリコールジメタクリレート, エチレングリコールジアクリレート, エチレングリコールジビニルエーテルヘキサジオールジアクリレート, トリプロピレングリコールジアクリレート, テトラエチレングリコールモノアクリレート, カプロラクトンアクリレート, およびこれらの混合物からなる群より選択されてもよい。

【0 0 4 0】

また, 上記ポリマー形成用化合物は, 下記化学式 1 6 ~ 1 8 で示される化合物の一つであってもよい。

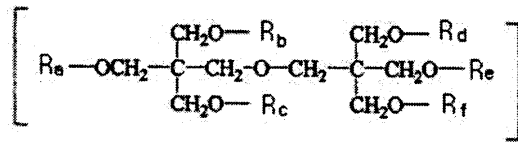
10

20

30

40

【化 1 5】



・・・(化学式 1 6)

(上記化学式 1 6 で、 $\text{R}_a \sim \text{R}_f$ は各々下記化学式 1 6 a または 1 6 b のうちの一つである。)

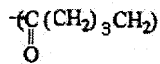
10

【化 1 6】



・・・(化学式 1 6 a)

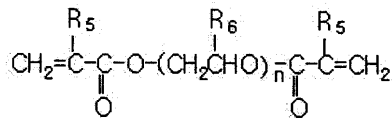
【化 1 7】



・・・(化学式 1 6 b)

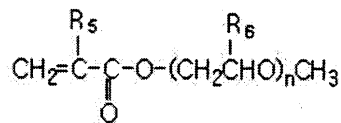
20

【化 1 8】



・・・(化学式 1 7)

【化 1 9】



・・・(化学式 1 8)

30

(上記化学式 1 7 及び 1 8 で、上記 R_5 は H または CH_3 であり、 n は 1 ~ 1 0 0 , 0 0 0 であり、 R_6 は H または CH_3 である。)

【0 0 4 1】

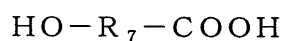
40

また、上記ポリエステルポリオールは、水平均分子量が 1 5 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 であり、上記ポリエステルポリオールに含まれる水酸基が 5 ~ 5 0 0 であってもよい。

【0 0 4 2】

また、上記ポリエステルポリオールは、下記化学式 1 9 で示されるヒドロキシカルボン酸を縮重合させて製造されてもよい。

【化 2 0】



・・・(化学式 1 9)

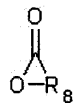
50

(上記化学式 19 で, R_7 は直鎖状または分枝状の炭素数 1 ~ 20 個のアルキレン基である。)

【0043】

また, 上記ポリエステルポリオールは, 下記化学式 20 で示されるラク톤を開環重合させて製造されるポリマーであってもよい。

【化 21】



・・・(化学式 20)

10

(上記化学式 20 で, R_8 は直鎖状または分枝状の炭素数 2 ~ 20 個のアルキレン基である。)

【0044】

また, 上記ポリエステルポリオールは, 下記化学式 21 で示されるグリコールと下記化学式 22 で示されるジカルボン酸とを縮重合させて製造されるポリマーであってもよい。

【化 22】

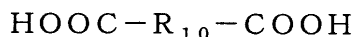


・・・(化学式 21)

20

(上記化学式 21 で, R_9 は直鎖状, 分枝状または環構造の炭素数 2 ~ 50 個の炭化水素基を有し, この炭化水素基は, 二重結合, 芳香環, またはエーテル結合を含む。)

【化 23】



・・・(化学式 22)

(上記化学式 22 で, R_{10} は直鎖状, 分枝状または環構造の炭素数 1 ~ 20 個の炭化水素基を有し, この炭化水素基は, 二重結合, 芳香環, またはエーテル結合を含む。)

30

【0045】

また, 上記グリコールは, エチレングリコールまたはジエチレングリコールであり, 上記ジカルボン酸は, アジピン酸あるいはコハク酸であってもよい。

【0046】

また, 上記開始剤は, 分解されて窒素または二酸化炭素を発生させる化合物であってもよい。

【0047】

また, 上記開始剤は, ジベンゾイルペルオキシド, コハク酸ペルオキシド, ジラウロイルペルオキシド, 及びジデカノイルペルオキシドからなる群より選択されるジアシルペルオキシド類; ジクミルペルオキシド, ジ-*t*-ブチルペルオキシド, 及び 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサノールからなる群より選択されるジアルキルペルオキシド類; -クミルペルオキシネオデカノエート, 1-1-ジメチル-3-ヒドロキシブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート, 及び *t*-ブチルペルオキシピバレートからなる群より選択されるペルオキシエステル類; 2, 5-ジヒドロペルオキシ-2, 5-ジメチルヘキサノール, クメンヒドロペルオキシド及び *t*-ブチルヒドロペルオキシドからなる群より選択される 3 次アルキルヒドロペルオキシド類; 2, 2-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン及びエチル 3, 3-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)-ブチレートからなる群より選択されるペルオキシケタル類; ジ(*n*-プロピル)ペルオキシ-ジカーボネート, ジ(*sec*-ブチル)ペルオキシ-ジカーボネート, 及びジ(2-エチルヘキシ

40

50

ル) ペルオキシ - ジカーボネートからなる群より選択されるペルオキシジカボネート類; アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ類; からなる群より選択される一つ以上であってもよい。

【0048】

また, 上記非水性有機溶媒は, ベンゼン, トルエン, フルオロベンゼン, 1, 2 - ジフルオロベンゼン, 1, 3 - ジフルオロベンゼン, 1, 4 - ジフルオロベンゼン, 1, 2, 3 - トリフルオロベンゼン, 1, 2, 4 - トリフルオロベンゼン, クロロベンゼン, 1, 2 - ジクロロベンゼン, 1, 3 - ジクロロベンゼン, 1, 4 - ジクロロベンゼン, 1, 2, 3 - トリクロロベンゼン, 1, 2, 4 - トリクロロベンゼン, ヨードベンゼン, 1, 2 - ジヨードベンゼン, 1, 3 - ジヨードベンゼン, 1, 4 - ジヨードベンゼン, 1, 2, 3 - トリヨードベンゼン, 1, 2, 4 - トリヨードベンゼン, フルオロトルエン, 1, 2 - ジフルオロトルエン, 1, 3 - ジフルオロトルエン, 1, 4 - ジフルオロトルエン, 1, 2, 3 - トリフルオロトルエン, 1, 2, 4 - トリフルオロトルエン, クロロトルエン, 1, 2 - ジクロロトルエン, 1, 3 - ジクロロトルエン, 1, 4 - ジクロロトルエン, 1, 2, 3 - トリクロロトルエン, 1, 2, 4 - トリクロロトルエン, ヨードトルエン, 1, 2 - ジヨードトルエン, 1, 3 - ジヨードトルエン, 1, 4 - ジヨードトルエン, 1, 2, 3 - トリヨードトルエン, 1, 2, 4 - トリヨードトルエン, R - CN (ここで, R は直鎖状, 分枝状, または環構造の炭素数 2 ~ 50 個の炭化水素基を有し, この炭化水素基は, 二重結合, 芳香環, またはエーテル結合を含んでいても良い), ジメトキシホルムアミド, 酢酸メチル, キシレン, シクロヘキサン, テトラヒドロフラン, 2 - メチルテトラヒドロフラン, シクロヘキサノン, エタノール, イソプロピルアルコール, ジメチルカーボネート, エチルメチルカーボネート, ジエチルカーボネート, メチルプロピルカーボネート, プロピオン酸メチル, プロピオン酸エチル, 酢酸メチル, 酢酸エチル, 酢酸プロピル, ジメトキシエタン, 1, 3 - ジオキソラン, ジグライム, テトラグライム, エチレンカーボネート, プロピレンカーボネート, - ブチロラクトン, 及びスルホランからなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合電解液であってもよい。

【0049】

また, 上記リチウム塩は, リチウムヘキサフルオロホスフェート, リチウムテトラフルオロボレート, リチウムヘキサフルオロアルセナート, 過塩素酸リチウム, リチウムトリフルオロメタンスルホネート, リチウムビス(トリフルオロメチル)スルホンイミド, 及びリチウムビス(ペルフルオロエチルスルホニル)イミドからなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合物であってもよい。

【0050】

また, 上記ポリマー形成用化合物及び上記電解液の重量比は, 上記ポリマー形成用化合物の重量 1 に対して上記電解液の重量が 1 ~ 1000 であるとよい。

【0051】

また, 好ましくは, 上記ポリマー形成用化合物及び上記電解液の重量比は, 上記ポリマー形成用化合物の重量 1 に対して上記電解液の重量が 5 ~ 200 であるとよい。

【0052】

また, 上記ポリマー形成用化合物及び上記開始剤の重量比は, 上記ポリマー形成用化合物の重量 1 に対して上記開始剤の重量が 0.0001 ~ 0.5 であるとよい。

【0053】

また, 好ましくは, 上記ポリマー形成用化合物及び上記開始剤の重量比は, 上記ポリマー形成用化合物の重量 1 に対して上記開始剤の重量が 0.001 ~ 0.2 であるとよい。

【発明の効果】

【0054】

本発明によれば, 蒸着されたりチウム及びポリマー電解質を使用することにより, デンドライトの発生を防止しつつ, サイクル寿命特性を向上させることができるリチウムポリマー二次電池を提供できるものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 5 5 】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。
なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【 0 0 5 6 】

本実施形態は、リチウムポリマー二次電池の負極として、高容量電池を提供することができるリチウム金属を使用する場合、リチウム金属をそのままリチウム二次電池に使用するとデンドライトが発生するという問題点を防止するために、リチウム金属を基材に蒸着させる。また、本実施形態は、液体電解質に比べて、様々な形状に加工が可能となるポリマー電解質を使用して、高容量で優れたサイクル寿命特性を有する電池を提供する。本実施形態のポリマー電解質は、液体電解液を含まない純粋ポリマー電解質と、液体電解液を含むゲルポリマー電解質とを全て含む。上記ゲルポリマー電解質は、モノマー及び開始剤を重合させてポリマー電解質を形成する方法またはポリマーを負極にコーティングする方法で形成されるものを全て含む。

10

【 0 0 5 7 】

このように、リチウム金属を基材に蒸着した負極及びポリマー電解質を使用した技術は、今まで研究されたことがない。米国特許第5,972,539号及び第5,658,686号には難燃性ゲル電解質が開示されているが、リチウム金属の負極が例示されているだけで、本実施形態のようにリチウム金属を基材に蒸着した負極を使用する内容ではない。

20

【 0 0 5 8 】

上記特性を有する本実施形態の負極は、基材に負極活物質層が蒸着されている構造である。

【 0 0 5 9 】

本実施形態では、負極活物質として、上記リチウム金属の他に、リチウム金属合金またはリチウムと可逆的に化合物の形成が可能な物質を使用することができる。上記リチウム金属合金に含まれる物質としてはAl, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In, またはZnを使用することができる。上記リチウムと可逆的に化合物の形成が可能な物質は、Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In, またはZnを使用することができる。

30

【 0 0 6 0 】

上記基材としては、集電体、支持ポリマーフィルム、または支持ポリマーフィルムに蒸着された集電体を使用することができる。

【 0 0 6 1 】

上記集電体は、Ni, Ti, Cu, Ag, Au, Pt, Fe, Co, Cr, W, Mo, Al, Mg, K, Na, Ca, Sr, Ba, Si, Ge, Sb, Pb, In, 及びZnからなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合物を含む。

【 0 0 6 2 】

上記支持ポリマーフィルムにおいて、支持ポリマーは、融点が80 以上であるのが好ましく、その代表的な例として、ポリエチレンテレフタレート、ポリイミド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンナフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリフッ化ビニリデン、またはポリスルホンを使用することができる。このような支持ポリマーフィルムの厚さは、好ましくは1~200 μm、より好ましくは2~100 μm、最も好ましくは3~50 μmである。上記支持ポリマーフィルムの厚さが1 μmより薄い場合にはハンドリングが難しく、200 μmより厚い場合にはエネルギー密度が減少するので好ましくない。

40

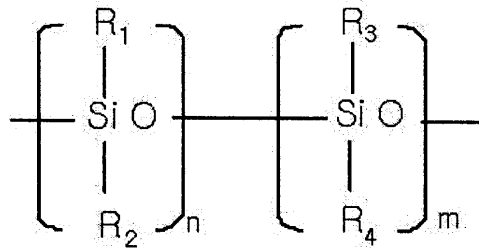
【 0 0 6 3 】

上記支持ポリマーフィルムは、シリコンを含む離型剤層をさらに有することができる。このようなシリコンを含む離型剤層としては、下記化学式1のシリコン含有化合物を使用してロールコーティング、スプレーコーティング、グラビアコーティングなど汎用コーテ

50

ィング方法で形成することができる。

【化 2 4】



・・・(化学式1)

10

【0064】

(上記化学式1で、 R_1 、 R_2 、 R_3 及び R_4 は各々直鎖または分枝鎖アルキル、シクロアルキル、アルケニル、アリール、アラルキル、ハロゲン化アルキル、ハロゲン化アリール、ハロゲン化アラルキル、フェニル、メルカプタン、メタクリレート、アクリレート、エポキシ、またはビニルエーテルであり、上記アルキルは $C_1 \sim C_{18}$ 、上記シクロアルキルは $C_3 \sim C_{18}$ 、上記アルケニルは $C_2 \sim C_{18}$ 、上記アリール及び上記アラルキルは $C_6 \sim C_{18}$ の炭素数を有し、 n 及び m は互いに相異、または同一な1～100、000の整数である。)

20

【0065】

上記基材として、上記支持ポリマーフィルムに集電体を蒸着したものを使用する場合、上記ポリマーフィルムに蒸着された集電体の厚さは、好ましくは50～30000、より好ましくは60～30000、最も好ましくは75～10000である。上記集電体の厚さが50より薄い場合には荷電能力が低下し、30000より厚い場合にはエネルギー密度が減少するので好ましくない。

【0066】

本実施形態の負極で、上記基材に蒸着された負極活物質層の厚さは、好ましくは1～100 μm 、より好ましくは2～90 μm 、最も好ましくは3～80 μm である。上記負極活物質層の厚さが1 μm より薄い場合には電池容量が小さすぎ、100 μm より厚い場合には正極の容量に対する負極活物質の必要な量を示すN/P比率が低すぎるためにエネルギー密度が減少するので好ましくない。

30

【0067】

また、本実施形態の負極は、上記負極活物質層の表面に保護膜をさらに有することができる。上記保護膜は、ポリマー物質、無機物質、またはその混合物を含む単一膜または多重膜である。上記無機物質は、 $LiPON$ 、 Li_2CO_3 、 Li_3N 、 Li_3PO_4 、または Li_5PO_4 であり、上記無機物質を含む保護膜の厚さは、10～20000が好ましい。無機物質を含む保護膜の厚さが10より薄い場合には保護膜が薄すぎて物理的に保護膜が損傷するおそれがあり、20000より厚い場合にはイオン伝導度及び

40

【0068】

上記ポリマー物質は、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとのコポリマー、ポリ(ビニルアセテート)、ポリ(ビニルブチラル-コ-ビニルアルコール-コ-ビニルアセテート)、ポリ(メチルメタクリレート-コ-アクリル酸エチル)、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル-コ-ビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリ1-ビニルピロリドン-コ-ビニルアセテート)、セルロースアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリビニルエーテル、アクリロニトリル-ブタジエンラバー、スチレン-ブタジエンラバー、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、スルホン化スチレン/

50

エチレン - ブチレン / スチレントリブロックポリマー，及びポリエチレンオキシドからなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合物であって，このポリマー物質を含む保護膜の厚さは， $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましい。上記ポリマー物質を含む保護膜の厚さが $0.01 \mu\text{m}$ より薄い場合には保護膜が薄すぎて物理的に保護膜が損傷するおそれがあり， $10 \mu\text{m}$ より厚い場合にはイオン伝導度及びエネルギー密度が減少するので好ましくない。

【0069】

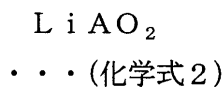
上記負極を備えた本実施形態のリチウムポリマー二次電池で，正極としては，リチウムイオンを可逆的に挿入または脱離可能な化合物であるリチウムイオン電池に使用される正極活物質を含むか，無機硫黄 (elemental sulfur, S_8) または硫黄系化合物であるリチウム硫黄電池に使用される正極活物質を含むものを使用することができる。

10

【0070】

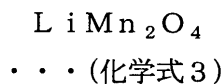
上記リチウムイオンを可逆的に挿入または脱離可能な化合物としては，下記化学式2～15からなる群より選択される化合物を使用することができる。

【化25】



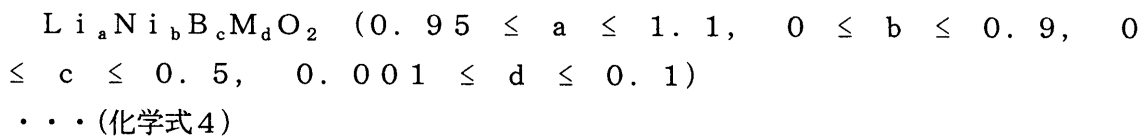
20

【化26】



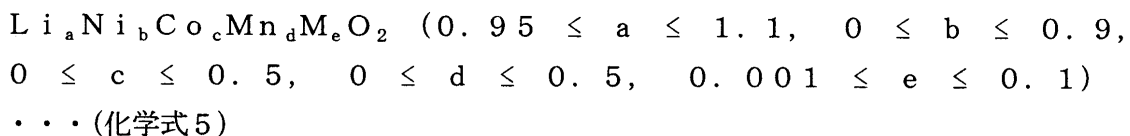
)

【化27】

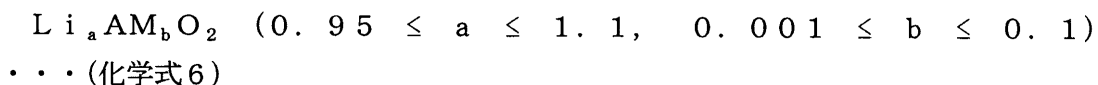


30

【化28】

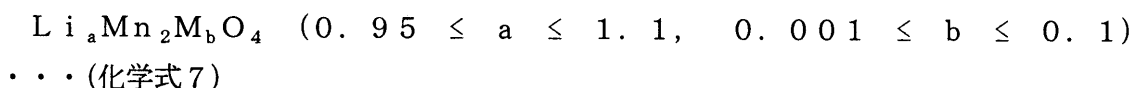


【化29】



40

【化30】



【化 3 1】



・・・(化学式 8)

【化 3 2】



・・・(化学式 9)

10

【化 3 3】



・・・(化学式 10)

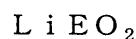
【化 3 4】



・・・(化学式 11)

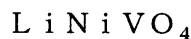
20

【化 3 5】



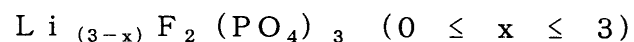
・・・(化学式 12)

【化 3 6】



・・・(化学式 13)

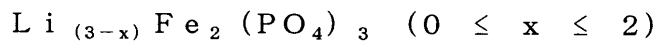
【化 3 7】



・・・(化学式 14)

30

【化 3 8】



・・・(化学式 15)

【0071】

(上記化学式 2 ~ 15 で,

A は Co, Ni, 及び Mn からなる群より選択されるものであり,

B は Co または Mn であり,

D は Ti または Mo であり,

E は Cr, V, Fe, Sc, 及び Y からなる群より選択されるものであり,

F は V, Cr, Mn, Co, Ni, 及び Cu からなる群より選択されるものであり,

M は Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, 及び V からなる群より選択される遷移金属またはランタナイド金属のうち一つ以上の金属である。)

40

【0072】

もちろん, この化合物の表面にコーティング層を有するものを使用することもでき, または上記化合物とコーティング層を有する化合物とを混合して使用することもできる。こ

50

のコーティング層は、コーティング元素、コーティング元素のオキシヒドロキシド、コーティング元素のオキシカーボネート、コーティング元素のヒドロキシカーボネートから選択されるコーティング元素含有化合物を含むことができる。上記コーティング元素含有化合物は、非晶質または結晶質である。上記コーティング元素は、Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr, またはこれらの混合物である。上記コーティング層の形成工程は、上記化合物にこれら元素を使用して正極活物質の物性に悪影響を与えない方法（例えばスプレーコーティング、浸漬法など）でコーティングすることができれば、いかなるコーティング方法を使用しても構わず、これについては当該分野に従事する者が周知の内容であるので、詳細な説明は省略する。

【0073】

本実施形態のリチウムポリマー二次電池の正極活物質として使用される化合物のうちの硫黄系化合物としては、 Li_2S_n ($n = 1$) またはカーボン硫黄ポリマー $[(C_2S_x)_n]$, $x = 2.5 \sim 5.0$, $n = 2$ を使用することができる。

【0074】

本実施形態のリチウムポリマー二次電池のポリマー電解質は、電池の製造工程で、非水性有機溶媒及びリチウム塩を含む電解液にポリマー形成用化合物及び開始剤を添加した電解質前駆体溶液を利用して電池を製造した後、重合反応が起こる温度で一定の時間放置して電池内でポリマー電解質が形成されるゲルポリマー電解質である。この時、開始剤は分解されて窒素または二酸化炭素を発生させるので、ポリマー電解質に残存しない。またはポリマーを有機溶媒に溶解してポリマー溶液を製造し、この溶液を極板にコーティングして乾燥する工程で製造される。この場合、ポリマーの例としてはポリエチレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、またはポリビニルクロライドがあり、上記有機溶媒としてはアセトニトリル、N-メチルピロリドンまたはテトラヒドロフランがある。

【0075】

上記ポリマー形成用化合物及び上記電解液の重量比は、上記ポリマー形成用化合物の重量1に対して上記電解液の重量が1～1,000であるのが好ましく、5～200であるより好ましい。上記ポリマー形成用化合物の重量1に対して上記電解液の重量が1より少ない場合にはゲル化し過ぎてイオン伝導度が低下し、上記ポリマー形成用化合物の重量1に対して上記電解液の重量が1,000より多い場合にはゲル化がよく起こらないために液体電解液が自由に移動して液体電解液がリチウムを腐食するのを十分に防ぐことができないので好ましくない。また、上記ポリマー形成用化合物及び上記開始剤の重量比は、上記ポリマー形成用化合物の重量1に対して上記開始剤の重量が0.0001～0.5であるのが好ましく、0.001～0.2であるより好ましい。上記ポリマー形成用化合物の重量1に対して上記開始剤の重量が0.0001より少ない場合にはゲル化がよく起こらず、上記ポリマー形成用化合物の重量1に対して上記開始剤の重量が0.5より多い場合にはガスの発生が激しく、反応に参加しなかった開始剤が電池の性能に良くない影響を与える可能性もあるので好ましくない。

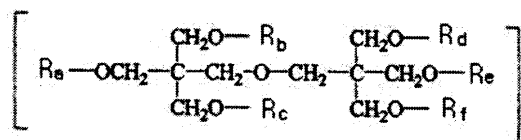
【0076】

上記ポリマー形成用化合物は、ポリマー形成用化合物の末端に炭素-炭素二重結合を一つ以上有する化合物であって、その代表的な例としては、多官能性アクリレート（ポリエステルポリオールが有する水酸基の少なくとも一部を（メタ）アクリル酸エステルに変換したポリエステル（メタ）アクリレート）、ポリ（エチレングリコール）ジメタクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジアクリレート、ポリ（エチレングリコール）ジビニルエーテルエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジビニルエーテルヘキサジオールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールモノアクリレート、カプロラクトンアクリレート、またはこれらの混合物を使用することができる。

【0077】

上記ポリマー形成用化合物は、下記化学式16～18で示される化合物のうちの一つである。

【化 3 9】

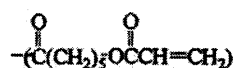


・・・(化学式 1 6)

【 0 0 7 8】

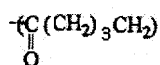
(上記化学式 1 6 で, $R_a \sim R_f$ は各々下記化学式 1 6 a 及び 1 6 b のうちの一つである。)

【化 4 0】



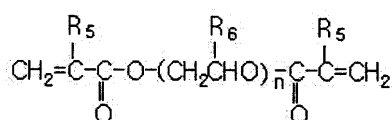
・・・(化学式 1 6 a)

【化 4 1】



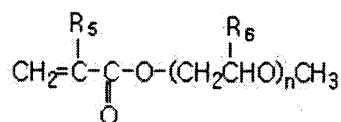
・・・(化学式 1 6 b)

【化 4 2】



・・・(化学式 1 7)

【化 4 3】



・・・(化学式 1 8)

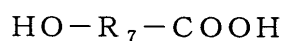
【 0 0 7 9】

(上記化学式 1 7 及び 1 8 で, 上記 R_5 は H または CH_3 であり, n は 1 ~ 1 0 0, 0 0 0 であり, R_6 は H または CH_3 である。)

【 0 0 8 0】

上記ポリエステルポリオールは, その水平均分子量が 1 5 0 ~ 1 0 0, 0 0 0 であり, その水酸基が 5 ~ 5 0 0 であって, 下記化学式 1 9 で示されるヒドロキシカルボン酸を縮重合させて製造されるものである。

【化 4 4】



・・・(化学式 1 9)

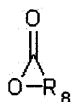
【 0 0 8 1 】

(上記化学式 19 で, R_7 は直鎖状または分枝状の炭素数 1 ~ 20 個のアルキレン基である。)

【 0 0 8 2 】

または, 上記ポリエステルポリオールは, 下記化学式 20 で示されるラク톤を開環重合させて製造されるポリマー (重合体) である。

【化 4 5】



10

・・・(化学式 20)

【 0 0 8 3 】

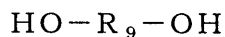
(上記化学式 20 で, R_8 は直鎖状または分枝状の炭素数 2 ~ 20 個のアルキレン基である。)

【 0 0 8 4 】

または, 上記ポリエステルポリオールは, 下記化学式 21 で示されるグリコール, 好ましくはエチレングリコールまたはジエチレングリコールと下記化学式 22 で示されるジカルボン酸, 好ましくはアジピン酸またはコハク酸とを縮重合させて製造されるポリマー (重合体) である。

20

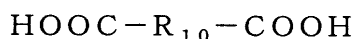
【化 4 6】



・・・(化学式 21)

(上記化学式 21 で, R_9 は直鎖状, 分枝状または環構造の炭素数 2 ~ 50 個の炭化水素基を有し, この炭化水素基は, 二重結合, 芳香環, またはエーテル結合を含む)

【化 4 7】



30

・・・(化学式 22)

【 0 0 8 5 】

(上記化学式 22 で, R_{10} は直鎖状, 分枝状または環構造の炭素数 1 ~ 20 個の炭化水素基を有し, この炭化水素基は, 二重結合, 芳香環, またはエーテル結合を含む。)

【 0 0 8 6 】

本実施形態のポリマー電解質で, 開始剤としては, 分解されて窒素あるいは二酸化炭素を発生させる化合物が好ましく, その代表的な例としては, ジベンゾイルペルオキシド, コハク酸ペルオキシド, ジラウロイルペルオキシド, 及びジデカノイルペルオキシドからなる群より選択されるジアシルペルオキシド類; ジクミルペルオキシド, ジ-*t*-ブチルペルオキシド, 及び 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキサンからなる群より選択されるジアルキルペルオキシド類; -クミルペルオキシネオデカノエート, 1-1-ジメチル-3-ヒドロキシブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート, 及び *t*-ブチルペルオキシピバレートからなる群より選択されるペルオキシエステル類; 2, 5-ジヒドロペルオキシ-2, 5-ジメチルヘキサン, クメンヒドロペルオキシド, 及び *t*-ブチルヒドロペルオキシドからなる群より選択される 3 次アルキルヒドロペルオキシド類; 2, 2-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン及びエチル 3, 3-ジ-(*t*-ブチルペルオキシ)-ブチレートからなる群より選択されるペルオキシケタル類; ジ(*n*-プロピル)ペルオキシ-ジカーボネート, ジ(*sec*-ブチル)ペルオキシ-ジカー

40

50

ボネート，及びジ 2 - エチルヘキシル) ペルオキシ - ジカーボネートからなる群より選択されるペルオキシジカボネート類；アゾビスイソブチロニトリルのようなアゾ類；からなる群より選択される一つ以上を使用することができる。

【0087】

本実施形態のポリマー電解質の電解液で，非水性有機溶媒としては，ベンゼン，トルエン，フルオロベンゼン，1，2 - ジフルオロベンゼン，1，3 - ジフルオロベンゼン，1，4 - ジフルオロベンゼン，1，2，3 - トリフルオロベンゼン，1，2，4 - トリフルオロベンゼン，クロロベンゼン，1，2 - ジクロロベンゼン，1，3 - ジクロロベンゼン，1，4 - ジクロロベンゼン，1，2，3 - トリクロロベンゼン，1，2，4 - トリクロロベンゼン，ヨードベンゼン，1，2 - ジヨードベンゼン，1，3 - ジヨードベンゼン，1，4 - ジヨードベンゼン，1，2，3 - トリヨードベンゼン，1，2，4 - トリヨードベンゼン，フルオロトルエン，1，2 - ジフルオロトルエン，1，3 - ジフルオロトルエン，1，4 - ジフルオロトルエン，1，2，3 - トリフルオロトルエン，1，2，4 - トリフルオロトルエン，クロロトルエン，1，2 - ジクロロトルエン，1，3 - ジクロロトルエン，1，4 - ジクロロトルエン，1，2，3 - トリクロロトルエン，1，2，4 - トリクロロトルエン，ヨードトルエン，1，2 - ジヨードトルエン，1，3 - ジヨードトルエン，1，4 - ジヨードトルエン，1，2，3 - トリヨードトルエン，1，2，4 - トリヨードトルエン，R - CN（ここで，Rは直鎖状，分枝状，または環構造の炭素数2～50個の炭化水素基を有し，この炭化水素基は，二重結合，芳香環，またはエーテル結合を含んでいても良い），ジメトキシホルムアミド，酢酸メチル，キシレン，シクロヘキサン，テトラヒドロフラン，2 - メチルテトラヒドロフラン，シクロヘキサノン，エタノール，イソプロピルアルコール，ジメチルカーボネート，エチルメチルカーボネート，ジエチルカーボネート，メチルプロピルカーボネート，プロピオン酸メチル，プロピオン酸エチル，酢酸メチル，酢酸エチル，酢酸プロピル，ジメトキシエタン，1，3 - ジオキソラン，ジグリム，テトラグリム，エチレンカーボネート，プロピレンカーボネート，ブチロラクトン，バレロラクトン，デカノライド，メバロラクトン，及びスルホランからなる群より選択される一つまたは二つ以上の混合有機溶媒を使用することができる。

【0088】

上記リチウム塩は， $LiPF_6$ ， $LiBF_4$ ， $LiAsF_6$ ， $LiClO_4$ ， $LiCF_3SO_3$ ， $Li(CF_3SO_2)_2N$ ， $LiN(SO_2C_2F_5)_2$ ， $LiSbF_6$ ， $LiN(CF_3SO_2)_3$ ， $LiC_4F_9SO_3$ ， $LiAlO_4$ ， $LiAlCl_4$ ， $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2(C_xF_{2y+1}SO_2))$ （ここで，x及びyは自然数である）， $LiCl$ ，または LiI のうちの一つあるいは二つ以上を混合して使用することができる。

【0089】

上記電解液で，上記リチウム塩の濃度は，0.1～2.0 Mが好ましい。上記支持電解質の濃度が0.1 M未満である場合には電解質の伝導度が低下して電解質の性能が低下し，2.0 Mを超える場合には電解質の粘度が増加してリチウムイオンの移動性が低下するので好ましくない。

【0090】

本実施形態のリチウム二次電池の代表的な構造を図1に示した。図1に示したリチウム二次電池1は，正極3及び負極2を備え，上記正極3及び負極2の間に位置するセパレータ4，負極2，正極3，及びセパレータ4に含浸された電解質，円筒状の電池容器5，電池容器5を封入する封入部材6を有する。図1の構造は円筒形の電池であって，本実施形態のリチウム金属電池がこの形状に限定されるわけではなく，本実施形態の保護膜が形成された負極を含み，電池として作動することができる角形，パウチ形のいずれの形状でも可能であるのは当然である。

【0091】

以下，本実施形態の好ましい実施例及び比較例を記載する。しかし，下記実施例は本実施形態の好ましい一実施例に過ぎず，本実施形態が下記実施例に限られるわけではない。

【 0 0 9 2 】

(ゲルポリマーの製造法)

(製造例 1 ~ 9)

平均分子量 330 のポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(PEGDMA)ポリマー形成用化合物を、電解液である 1.0 M の LiPF_6 が溶解されたエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート混合溶媒(30/30/40 体積比)に添加し、10 分間攪拌した。上記混合物に開始剤である、 α -アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を少量入れて 75℃ で加熱し、ゲル化反応を 4 時間行った。製造例 1 ~ 9 では電解液の量を 200 ~ 5 g に変化させてゲル化反応を行い、その結果を下記表 1 に示した。

10

【 0 0 9 3 】

【表 1】

	使用量(g)			ゲル化の結果
	電解液	PEGDMA	AIBN	
製造例 1	200	1	0.01	ゲル化されるが、漏液が存在する
製造例 2	175	1	0.01	ゲル化されるが、漏液が存在する
製造例 3	150	1	0.01	ゲル化される
製造例 4	100	1	0.01	ゲル化される
製造例 5	75	1	0.01	ゲル化される
製造例 6	50	1	0.01	ゲル化される
製造例 7	25	1	0.01	ゲル化される
製造例 8	10	1	0.01	ゲル化される
製造例 9	5	1	0.01	ゲル化される

20

30

【 0 0 9 4 】

上記表 1 に示したように、ポリマー形成用化合物(PEGDMA)に対する電解液の量が 500 ~ 15,000 % ではゲル化され、15,000 % を超える場合にはゲル化されるが、形成されたゲルポリマーで少量の漏液現象が観察された。

【 0 0 9 5 】

上記製造例 4 の方法で製造された結果物のイオン伝導度を測定するために、ディスク形態の試片を製作してステンレススチール電極と接着させ、常温でのイオン伝導度を測定した。その結果、製造例 4 の場合、 $2.5 \times 10^{-3} \text{ (S/cm)}$ の優れたイオン伝導度を示した。

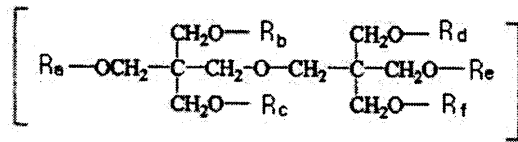
【 0 0 9 6 】

40

(製造例 10 ~ 18)

下記化学式 16 で、Ra 及び Rf のうちの 4 つは下記化学式 16 b に置換され、二つは下記化学式 16 a に置換されたポリマー形成用化合物を、電解液である 1.0 M の LiPF_6 が溶解されたエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート混合溶媒(30/30/40 体積比)に添加し、10 分間攪拌した。

【化 4 8】



・・・(化学式 1 6)

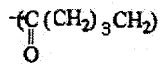
(上記化学式 1 6 で、R a ~ R f は各々下記化学式 1 6 a または 1 6 b のうちの一つである。)

【化 4 9】



・・・(化学式 1 6 a)

【化 5 0】



・・・(化学式 1 6 b)

【 0 0 9 7】

この混合物に開始剤である、'-アゾビスイソブチロニトリルを少量入れて 7 5 で加熱し、ゲル化反応を 4 時間行った。製造例 1 0 ~ 1 8 では電解液の量を 2 0 0 ~ 5 g に変化させてゲル化反応を行い、その結果を下記表 2 に示した。

【 0 0 9 8】

【表 2】

	使用量(g)		AIBN	ゲル化の結果
	電解液	化学式16の化合物		
製造例 10	200	1	0.01	ゲル化されるが、漏液が存在する
製造例 11	175	1	0.01	ゲル化されるが、漏液が存在する
製造例 12	150	1	0.01	ゲル化されるが、漏液が存在する
製造例 13	100	1	0.01	ゲル化される
製造例 14	75	1	0.01	ゲル化される
製造例 15	50	1	0.01	ゲル化される
製造例 16	25	1	0.01	ゲル化される
製造例 17	10	1	0.01	ゲル化される
製造例 18	5	1	0.01	ゲル化される

【 0 0 9 9】

上記表 2 に示したように、ポリマー形成用化合物（化学式 16 の化合物）に対する電解液の量が 500 ～ 10,000 % ではゲル化され、10,000 % を超える場合にはゲル化されるが、形成されたゲルポリマーで少量の漏液現象が観察された。

【0100】

上記製造例 13 のイオン伝導度を測定するために、ディスク形態の試片を製作してステンレススチール電極と接着させ、常温でのイオン伝導度を測定した。その結果、製造例 13 の場合、 3.5×10^{-3} (S/cm) の優れたイオン伝導度を示した。

【0101】

(ポリ(エチレングリコール)ジメタクリレート(PEGDMA)ポリマー形成用化合物を使用した電池の製造)

10

【0102】

(比較例 1)

LiCoO₂ 正極活物質、ポリフッ化ビニリデンバインダー、及びスーパー P 導電剤を N-メチルピロリドン溶媒中で 94/3/3 重量比の組成比で混合して正極活物質スラリーを製造した。上記スラリーをアルミニウム集電体上にコーティングし、これを乾燥した後、圧延機で圧延して正極を製造した。

【0103】

負極は 200 μm のリチウム箔を使用した。

【0104】

上記正極及び負極とを使用して 650 mAh 容量の電池を製造した。この時、電解液としては、1.0 M の LiPF₆ が溶解されたエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート混合溶媒(30/30/40 体積比)を使用した。

20

【0105】

(比較例 2)

比較例 1 の正極及び負極を使用し、製造例 5 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用して電池を組立てた後、75℃で 4 時間放置して容量が 650 mAh であるリチウム電池を製造した。上記放置時間の間に上記電解液前駆体溶液が重合及び硬化されて、ゲルポリマー電解質が形成された。

【0106】

(比較例 3)

LiCoO₂ 正極活物質、ポリフッ化ビニリデンバインダー、及びスーパー P 導電剤を N-メチルピロリドン溶媒中で 94/3/3 重量比の組成比で混合して正極活物質スラリーを製造した。上記正極活物質スラリーをアルミニウム集電体上にコーティングし、これを乾燥した後、圧延機で圧延して正極を製造した。

30

【0107】

5 μm の厚さを有するポリエチレンテレフタレートフィルムの両面上に銅を 1,000 の厚さに蒸着した。銅が蒸着されたポリエチレンテレフタレートフィルムの両面上にリチウムを各々 20 μm ずつ蒸着して負極を製造した。

【0108】

上記正極及び負極を使用して 650 mAh 容量の電池を製造した。この時、電解液としては、1.0 M の LiPF₆ が溶解されたエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート混合溶媒(30/30/40 体積比)を使用した。

40

【0109】

(実施例 1)

上記比較例 3 の正極及び負極を使用し、製造例 1 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用して電池を組立てた後、75℃で 4 時間放置して容量が 650 mAh であるリチウム電池を製造した。上記放置時間の間に上記電解液前駆体溶液が重合及び硬化されて、ゲルポリマー電解質が形成された。

【0110】

(実施例 2)

50

製造例 2 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては、上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 1 1 】

(実施例 3)

製造例 3 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては、上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 1 2 】

(実施例 4)

製造例 4 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては、上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 1 3 】

(実施例 5)

製造例 5 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては、上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 1 4 】

(実施例 6)

製造例 6 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては、上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 1 5 】

(実施例 7)

製造例 7 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては、上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 1 6 】

(実施例 8)

製造例 8 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては、上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 1 7 】

(実施例 9)

製造例 9 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては、上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 1 8 】

(電池の評価結果)

上記比較例 1 ~ 3 及び実施例 1 ~ 9 の方法で製造された電池を 0 . 2 C 充電及び 0 . 2 C 放電を 3 回実施して (化成工程) , 0 . 5 C 充電及び 0 . 2 C 放電を 3 回実施した (標準工程) 。このように充放電を実施した後、標準工程 3 回目の放電量を測定して、その結果を下記表 3 に容量で示した。また、製造した電池を 0 . 5 C 充電及び 1 . 0 C 放電を 5 0 回実施した後、サイクル寿命特性 (容量維持率 %) を測定して、その結果を下記表 3 に示した。

【 0 1 1 9 】

10

20

30

【表 3】

	負極	リチウムの厚さ(μm)	電解液の組成	組成比			容量(mAh)	50回目のサイクル寿命(%)
				電解液	PEGDMA	AIBN		
比較例 1	リチウム箔	100	液体電解液	100	0	0	650	95
比較例 2	リチウム箔	100	製造例 5	75	1	0.01	650	95
比較例 3	蒸着されたリチウム	20	液体電解液	100	0	0	650	10
実施例 1	蒸着されたリチウム	20	製造例 1	200	1	0.01	650	53
実施例 2	蒸着されたリチウム	20	製造例 2	175	1	0.01	650	62
実施例 3	蒸着されたリチウム	20	製造例 3	150	1	0.01	650	77
実施例 4	蒸着されたリチウム	20	製造例 4	100	1	0.01	650	86
実施例 5	蒸着されたリチウム	20	製造例 5	75	1	0.01	650	95
実施例 6	蒸着されたリチウム	20	製造例 6	50	1	0.01	650	94
実施例 7	蒸着されたリチウム	20	製造例 7	25	1	0.01	650	85
実施例 8	蒸着されたリチウム	20	製造例 8	10	1	0.01	650	75
実施例 9	蒸着されたリチウム	20	製造例 9	5	1	0.01	650	72

10

20

【0120】

上記表 3 に示したように、リチウム箔を使用した場合（比較例 1，2）は、液体電解液を使用した場合及びゲル電解質を使用した場合の寿命特性に差はなかった。これは、液体電解液がリチウムと反応してリチウムが損傷しても、リチウムの量が過剰であるため、寿命特性には差がないのであると考えられる。

【0121】

しかし、蒸着された薄いリチウムを使用する場合は、ゲル電解質を使用した電池（実施例 1 - 9）の寿命特性が液体電解液を使用した電池（比較例 3）の寿命特性より非常に優れていることが分かる。これは、ゲル電解質電池では電解液溶媒の活発な動きが大きく抑制されて電解液溶媒及びリチウムとの反応を抑制し、リチウムの損傷を抑制したためであると考えられる。

30

【0122】

（化学式 16 の化合物をポリマー形成用化合物として使用した電池の製造）

【0123】

（比較例 4）

製造例 14 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては、上記比較例 2 と同一に実施した。

【0124】

（実施例 10）

製造例 10 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては、上記実施例 1 と同一に実施した。

40

【0125】

（実施例 11）

製造例 11 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては、上記実施例 1 と同一に実施した。

【0126】

（実施例 12）

製造例 12 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては、上記実施例

50

1 と同一に実施した。

【 0 1 2 7 】

(実施例 1 3)

製造例 1 3 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては，上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 2 8 】

(実施例 1 4)

製造例 1 4 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては，上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 2 9 】

10

(実施例 1 5)

製造例 1 5 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては，上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 3 0 】

(実施例 1 6)

製造例 1 6 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては，上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 3 1 】

(実施例 1 7)

製造例 1 7 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては，上記実施例 1 と同一に実施した。

20

【 0 1 3 2 】

(実施例 1 8)

製造例 1 8 の組成比を有する電解液前駆体溶液を使用したことを除いては，上記実施例 1 と同一に実施した。

【 0 1 3 3 】

(化学式 1 6 の化合物をポリマー形成用化合物として使用した電池の評価結果)

上記比較例 1 ， 3 ， 及び 4 及び実施例 1 0 ～ 1 8 の方法によって製造された電池を 0 . 2 C 充電及び 0 . 2 C 放電を 3 回実施して (化成工程) ， 0 . 5 C 充電及び 0 . 2 C 放電を 3 回実施した (標準工程) 。 標準工程 3 回目の放電量を測定して，その結果を下記表 4 に容量で示した。また，製造された電池を 0 . 5 C 充電及び 1 . 0 C 放電を 5 0 回実施して，サイクル寿命特性 (容量維持率 %) を測定して，その結果を下記表 4 に示した。

30

【 0 1 3 4 】

【表 4】

	負極	リチウム電極 の断面の厚さ (μm)	電解液の組成	組成比			容量 (mAh)	50回目のサイクル 寿命(%)
				電解液	PEGDMA	AIBN		
比較例 1	リチウム箔	100	液体電解液	100	0	0	650	95
比較例 4	リチウム箔	100	製造例 14	75	1	0.01	650	95
比較例 3	蒸着されたリチウム	20	液体電解液	100	0	0	650	10
実施例 10	蒸着されたリチウム	20	製造例 10	200	1	0.01	650	45
実施例 11	蒸着されたリチウム	20	製造例 11	175	1	0.01	650	59
実施例 12	蒸着されたリチウム	20	製造例 12	150	1	0.01	650	73
実施例 13	蒸着されたリチウム	20	製造例 13	100	1	0.01	650	85
実施例 14	蒸着されたリチウム	20	製造例 14	75	1	0.01	650	95
実施例 15	蒸着されたリチウム	20	製造例 15	50	1	0.01	650	93
実施例 16	蒸着されたリチウム	20	製造例 16	25	1	0.01	650	86
実施例 17	蒸着されたリチウム	20	製造例 17	10	1	0.01	650	77
実施例 18	蒸着されたリチウム	20	製造例 18	5	1	0.01	650	74

【0135】

上記表 4 に示したように、リチウム箔を使用した場合（比較例 1，4）は、液体電解液を使用した場合及びゲル電解質を使用した場合の寿命特性に差はなかった。これは、液体電解液がリチウムと反応してリチウムが損傷しても、リチウムの量が過剰であるため、寿命特性には差がないのであると考えられる。しかし、蒸着された薄いリチウムを使用する場合には、ゲル電解質を使用した電池（実施例 10～18）の寿命特性が液体電解液を使用した電池（比較例 3）の寿命特性より非常に優れていることが分かる。これは、ゲル電解質電池では電解液溶媒の活発な動きが大きく抑制されて電解液溶媒及びリチウムの反応を抑制し、リチウムの損傷を抑制したためであると考えられる。

【0136】

（実施例 19）

LiCoO_2 正極活物質，ポリフッ化ビニリデンバインダー，及びスーパー P 導電剤を N-メチルピロリドン溶媒中で 94/3/3 重量比の組成比で混合して正極活物質スラリーを製造した。上記正極活物質スラリーをアルミニウム集電体上にコーティングし，これを乾燥した後，圧延機で圧延して正極を製造した。

【0137】

5 μm の厚さを有するポリエチレンテレフタレートフィルムの両面上に銅を 1，000 の厚さに蒸着した。銅が蒸着されたポリエチレンテレフタレートフィルムの両面上にリ

チウムを各々 20 μm ずつ蒸着して負極を製造した。上記負極を、ポリエチレンオキシドをアセトニトリルで溶解した溶液でコーティングして乾燥した。

【0138】

上記正極及び負極を使用して 650 mAh 容量の電池を製造した。この時、電解液としては、1.0 M の LiPF₆ が溶解されたエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート/エチルメチルカーボネート混合溶媒 (30/30/40 体積比) を使用した。

【0139】

(実施例 20)

負極を、ポリフッ化ビニリデンを N-メチルピロリドンで溶解した溶液でコーティングして乾燥したことを除いては、上記実施例 19 と同一に実施した。

10

【0140】

(実施例 21)

負極を、ポリ塩化ビニルをテトラヒドロフランで溶解した溶液でコーティングして乾燥したことを除いては、上記実施例 19 と同一に実施した。

【0141】

(高分子電解質フィルムを使用した電池の評価結果)

上記比較例 1, 3 及び実施例 19 ~ 21 の方法によって製造された電池を 0.2 C 充電及び 0.2 C 放電を 3 回実施して (化成工程), 0.5 C 充電及び 0.2 C 放電を 3 回実施した (標準工程)。標準工程 3 回目の放電量を測定して、その結果を下記表 5 に容量で示した。また、製造された電池を 0.5 C 充電及び 1.0 C 放電を 50 回実施して、サイクル寿命特性 (容量維持率 %) を測定して、その結果を下記表 5 に示した。

20

【0142】

【表 5】

	負極	リチウム電極の断面の厚さ (μm)	電解液の組成	高分子電解質	容量 (mAh)	50 回目のサイクル寿命 (%)
比較例 1	リチウム箔	100	液体電解液		650	95
比較例 3	蒸着されたリチウム	20	液体電解液		650	10
実施例 19	蒸着されたリチウム	20	液体電解液	ポリエチレンオキシド	650	95
実施例 20	蒸着されたリチウム	20	液体電解液	ポリフッ化ビニリデン	650	92
実施例 21	蒸着されたリチウム	20	液体電解液	ポリフッ化ビニリデン	650	93

30

【0143】

上記表 5 に示したように、ゲル高分子電解質を使用した実施例 19 ~ 21 のリチウム金属電池は、液体電解液のみを使用した比較例 1 及び 3 に比べて、容量は同一であるが、蒸着されたリチウムの場合、50 回のサイクル寿命は比較例 3 の 10 % に対して実施例 19 では 95 % になるというように、非常に優れていることが分かる。

40

【0144】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は係る例に限定されないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【産業上の利用可能性】

【0145】

本発明は、リチウム二次電池に適用可能であり、特にポリマー電解質を備えたリチウムポリマー二次電池に適用可能である。

50

【図面の簡単な説明】

【 0 1 4 6 】

【図 1】本発明のリチウム二次電池の構造を概略的に示した図面である。

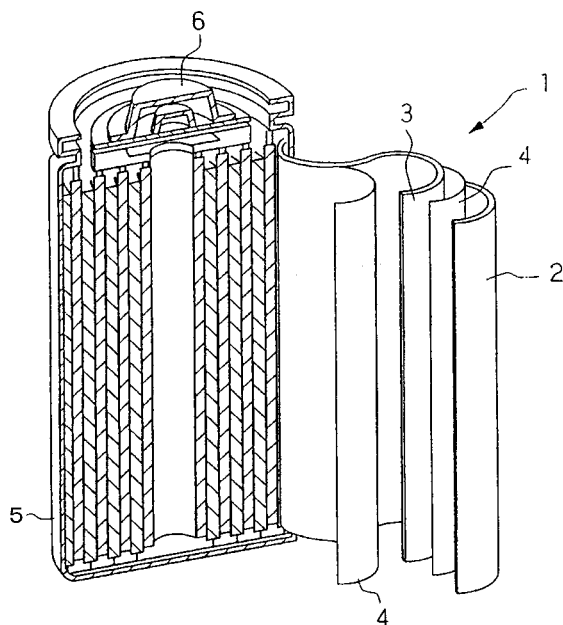
【符号の説明】

【 0 1 4 7 】

- 2 負極
- 3 正極
- 4 セパレータ
- 5 電池容器
- 6 封入部材

10

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 趙 重根
大韓民国京畿道水原市靈通区シン洞 5 7 5
- (72)発明者 李 相睦
大韓民国京畿道水原市靈通区シン洞 5 7 5

審査官 松岡 徹

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 3 3 1 1 6 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 0 7 1 1 3 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 1 3 9 9 1 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 0 7 1 6 9 8 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 9 7 0 6 3 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 4 0
H 0 1 M 4 / 0 0 - 4 / 6 2