

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-158285

(P2004-158285A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int.Cl.⁷
H01M 10/40F I
H01M 10/40B
テーマコード (参考)
5H029

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-322479 (P2002-322479)
(22) 出願日 平成14年11月6日 (2002.11.6)(71) 出願人 000005382
古河電池株式会社
神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番
1号
(74) 代理人 100064322
弁理士 北村 和男
(72) 発明者 山本 真裕
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-
6 古河電池株式会社いわき事業所内
(72) 発明者 酒井 茂
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-
6 古河電池株式会社いわき事業所内
Fターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL07 AM03 AM05
AM07 AM16 BJ04 CJ05 CJ06
CJ13 CJ28 DJ05 HJ15

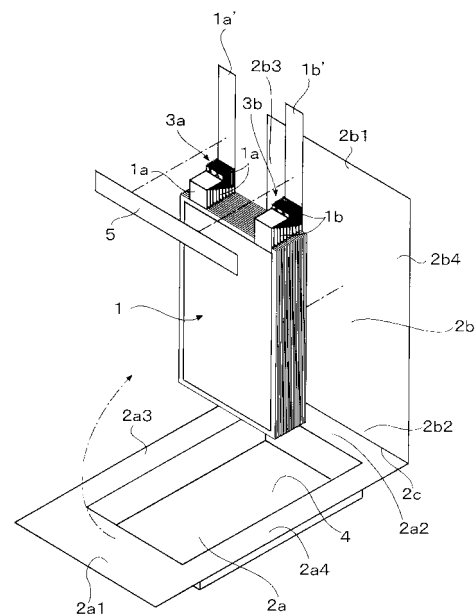
(54) 【発明の名称】 ゲル電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電サイクルの向上をもたらすゲル電解質電池を提供する。

【解決手段】 極板群 1 を包装部材 2 により外部に正、負極耳 1a, 1b を突出せしめた状態で包むと共に、その包体内にプリカーサー含有の電解液を所定量注入した後、その包体に真空処理を施した後、密封包装し、真空パック式電池を作製し、その少なくとも 1 個を電槽に収容する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

所望枚数の正極板と負極板を、正、負極板間にセパレータを介し交互に積層して成る極板群を、包装材料により、その正、負極耳列の集束部の接続部から夫々一体の正、負極耳を外部に突出させた状態で被包して袋状の包体とすると共に、その包体内にプリカーサーを含有する電解液を注入した後、包体内を真空にした後その袋の開口部を封口して真空パック式電池とし、その少なくとも 1 個をこれに適した電槽内に収納し、その複数個を収納した場合は、突出正、負極耳列を並列接続したことを特徴とするゲル電解質電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、ゲル電解質電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

【特許文献 1】特開 2000 - 182600 公報

従来のイオン伝導性高分子ゲル電解質電池は、例えばリチウム電池に関する発明に係る上記の特許文献 1 に開示されているように、所要枚数の正極板と負極板を正、負極板間にセパレータを介し交互に積層して極板群を構成し、これをラミネートシートから成る包装材料により、その正、負極耳列の集束部の接続部から夫々一体の正、負極耳を外部に突出させた状態で被包して袋状の包体とし、次で、該袋状の包体内にプリカーサーを溶解した電解液を所定量注入した後、その袋の開口部を封口してパック式電池とし、その間包体内の極板群内に電解液がしみ込んだ状態で電解液がゲル状に変態し、いわゆるゲル電解質電池が得られるようにしたもので、このパック式ゲル電解質電池を、これに適した寸法を有する硬質の電槽に収納し、その電槽に蓋をその上方に正極耳と負極耳を貫通突出させた状態で気密に結着し、製品とするものである。

20

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

従来の上記のパック式ゲル電解質電池は、充放電時のイオン伝導性、即ち、リチウムイオンの移動度が、液状の電解液を用いたイオン電池に比し著しく劣り、特に、急速充放電特性が劣る。かゝる課題を解決するため、本発明者が種々検討した結果、その製造工程において、包体とその内部に収納した極板群との間には自由空間が存するので、所定量注入されたプリカーサーを含む電解液は、ゲル化するまでは流動性を有するため、極板群内にその所定量の全てが保持されず、その一部は極板群の外側に遊離した状態に存在し、この状態で電解液はゲル化し、ゲル電解質となるため、充放電に充分寄与しない部分を生じ、また、電解液がゲル化してゲル電解質となったとき、その内部に微量の空気が分散混在した状態となるので、リチウムイオンの伝導性を阻害するなどの現象を生じ、その結果、急速充放電サイクル寿命が短くなる結果をもたらすことが判った。

30

本発明は、この知見に基づいてなされた急速充放電特性が向上し、サイクル寿命の延長したゲル電解質電池を提供するものである。

【0004】

40

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記従来の課題を解決され、急速充放電特性を改善し、サイクル寿命を延長されたゲル電解質電池を提供するもので、所望枚数の正極板と負極板を、正、負極板間にセパレータを介し交互に積層して成る極板群を、包装材料により、その正、負極耳列の集束部の接続部から夫々一体の正、負極耳を外部に突出させた状態で被包して袋状の包体とすると共に、その包体内にプリカーサーを含有する電解液を注入した後、包体内を真空にした後その袋の開口部を封口して真空パック式電池とし、その少なくとも 1 個をこれに適した電槽内に収納し、その複数個を収納した場合は、突出正、負極耳列を並列接続したことを特徴とする。

【0005】

50

【発明の実施の形態】

本発明のゲル電解質電池の実施の形態をゲル電解質リチウム電池につき添付図面の図1～図5に基づき説明する。

図1は、図2示の本発明の特徴とする下記する真空パック式のゲル電解質リチウム電池Aの1例の構成部材を分解した図を示し、参照番号1は極板群、2は該極板群1を袋状に且つ気密に包装するための包装材を示す。該極板群1は、例えば、幅100mm、高さ60mmの正極板を10枚と、図示の例では、正極板と幅及び高さが同じ負極板を11枚とをこれら正、負極板より幅及び高さ寸法が数mm大きいセパレータを介して交互に積層して組み立てたもので、その積層体の上面の1側において上方に突出する10本の長手の正極耳部材1a, 1a, ...が一行に整列したものを1個所に集束し、その集束部3aを溶接Xすると共に、その10本のうちのいずれか1本は、図示の例では、最外端の1本は極板群1が該包装材2により袋状に被包された場合、図2に示すように、その包体2'の上縁よりも上方に所定長さ長く突出する突出耳部材1a'が得られるような長手のものに予めしておく。同様に、その積層体の上面の他側において上方に突出する11本の長手の負極耳部材1b, 1b, ...が一行に整列したものを1個所に集束し、その集束部3bを溶接Xすると共に、その11本のうちのいずれか1本は、図示の例では、その最外端の1本は極板群1が該包装材2により袋状に被包された場合、図2に示すように、その包体2'の上縁よりも上方に所定長さ長く突出する突出耳部材1b'が得られるような長手のものに予めしておく。

10

【0006】

20

尚、図示のように、夫々の正極板及び負極板から夫々導出する正極耳部材1a, 1a, ...及び負極耳部材1b, 1b, ...は、溶接作業を良好に行うことができると共に、通電抵抗が小さい良好な通電性を与える溶接部3a, 3bをもたらし細幅で長手板状に形成したものが好ましく使用され、その夫々の長さは、集束部3a, 3bまでの距離に応じて長さの異なるものに予め夫々の正極板及び負極板に接続し導出せしめたものである。

【0007】

このようにして構成した厚さ約2mmの極板群1を包装する包装材2は、一般に、ラミネートシートが使用される。例えば、長手のアルミ箔の両面をポリプロピレンフィルムでラミネートしたアルミラミネートシートを使用し、図示の例では、折り曲げて極板群1の四周を包む袋状の図2に示す包体2'が得られるに十分な長さとし幅を有するものを使用した。更に詳細には、その長さ方向の中間の折り曲げ部2cで折り曲げて極板群1を底面からその前後端面を被覆するように折り畳んだとき、その前後の対向シート2a, 2bの上辺部2a1, 2b1が極板群1の上面より著しく上方に突出して対向し、その上辺部2a1, 2b1を重ね合わせて互いに熱融着し得ると共に、その下辺部2a2と下辺部2b2とを重ね合わせ得る長さを有し、その幅方向の寸法は、極板群1の幅より左右に著しく突出する広幅とし、折り曲げたとき形成される前後の対向シート2a, 2bの夫々左右において極板群1の両側面より突出し、対向する左辺部2a3と2b3及び対向する右辺部2a4と2b4とを重ね合わせ、熱融着し得る広幅を有する。

30

この場合、該包装部材2を折り曲げ、その前後の対向シート2a, 2bを重ねた場合、該極板群1をその積層体とその正極耳集束部3a及び負極耳集束部3bを含めて、収容し得るに適した直方形の皿状の凹部4を、その対向シート2a, 2bのいずれか一方に、図示の例では、前側の対向シート2aに予め形成しておくことが好ましい。

40

【0008】

図面5は、PPa樹脂などを材料とし長矩形で包装材2の幅と同じ寸法を有する短絡防止シートを示す。包装材2により該極板群1を包装するに当たり、先ず、その包装材2の後側の対向シート2bを作業台上に載せた状態で、その上面に該極板群1を横置したとき、その左右の最外端に位置する正極耳部材1aと負極耳部材1bの中間部から上方を該対向シート2bの上辺縁より外方に所定長さ突出せしめた状態に置き、該短絡防止シート5をその左右の正、負極耳部材1a, 1bを直交し且つその夫々の上面に圧着せしめると共に該対向シート2bの上辺部2b1に沿い且つその全長に亘り重ねて熱融着等により固着

50

せしめることにより、正、負極耳部材 1 a , 1 b をその所定位置に固定して、相互の短絡を防止せしめるようにした。

かくして、該短絡防止シート 5 を上記のように該包装部材 2 の後側の対向シート 2 b の上辺部 2 b 1 に熱融着や接着剤により固着せしめた場合には、該前側の対向シート 2 a の上辺部 2 a 1 は、該短絡防止シート 5 の上面に熱融着又は接着することにより、該短絡防止シート 5 を介して前側対向シート 2 a の上辺部 2 a 1 と後側の対向シート 2 b の上辺部 2 b 1 との封口結着が得られることとなる。

【 0 0 0 9 】

従来の技術手段に倣えば、包装部材 2 をその長さ方向の中間の折り曲げ部 2 c で折り曲げて前後の対向シート 2 a , 2 b の両側において夫々重なる左辺部 2 a 3 , 2 b 3 及び右辺部 2 a 4 と 2 b 4 を熱融着し、更に、前後において重なる下辺部 2 a 2 と 2 b 2 とを熱融着して袋状の包体とし、その対向する上辺部 2 a 1 及び 2 b 1 間を熱融着する前に、ブリカーサーを含有する電解液の所定量を該袋状包体内に注入した後、上辺部 2 a 1 及び 2 b 1 間を熱融着することになるが、かかる製造工程をとれば、上記したような課題を有するパック式ゲル電解質リチウム電池が得られてしまう。

【 0 0 1 0 】

本発明のゲル電解質電池は、次のような製造工程を経た製造法により真空パック式のゲル電解質電池を製造する。

即ち、上記の包装材 2 を 2 つ折りし、左右において夫々重なる左辺部 2 a 3 と 2 b 3 及び右辺部 2 a 4 と 2 b 4 のいずれか 1 側の辺部、例えば、右側の辺部 2 a 4 , 2 b 4 とを熱融着 W 1 して封口右辺部とし、更に、互いに重なる前後の上辺部 2 a 1 と 2 b 1 とを熱融着 W 2 して封口上辺部とし、かくして、折り曲げられた折り曲げ部 2 c により形成される底辺部 2 c と熱融着された封口右辺部と熱融着された封口上辺部とにより、3 辺が閉じられた袋状の包体を形成した後、その袋状の包体を、その未封口の前後において対向する左側の辺部 2 a 3 及び 2 b 3 側を上向きに横倒しし、この状態を所望の支持体により保持し乍ら、該包体内にその開口辺部 2 a 3 及び 2 b 3 間の開口部からブリカーサー含有の電解液の所定量を注入した後、これを真空パック処理工程に移し、包体内を脱気し、封口する。その真空パック処理手段は、例えば、真空パック処理室（図示しない）内に該包体 2 ' を入れて行うことが好ましい。尚、上記のヒートシール作業において、前後において重なる下辺部 2 a 2 及び 2 b 2 は、図示のように、熱融着 W 4 して一体の下辺部としてもよい。

該包体を該真空パック処理室内に導入するには、該包体を搬送台車や搬送ベルトなどの搬送体を用いてロット毎に或いは連続的に導入し、包体内の電解液がゲル化しない状態で真空処理し、包体内を脱気した後、直ちに開口している該辺部 2 a 3 及び 2 b 3 間を熱融着 W 3 して封口左辺部として密封包体 2 ' を形成し、かくして真空パックに収納されたりチウム電池を得た後、真空パック処理室から外部に取り出す。然るときは、その瞬間に大気圧を受けるので、該包体 2 ' は、図 2 に示すように、内部の極板群 1 の外周面に圧着すると同時に、その内部の電解液も外側から押圧されて該極板群 1 外周面との間に隙間なく極板群 1 内に含浸保持され、従来のような電解液が極板群 1 から離間することがない。この状態で電解液のゲル化が進行し、ゲル化が完了し、後記に明らかにするように、急速充放電特性が著しく向上した本発明のゲル電解質リチウム電池 A が得られる。ヒートシールによる封口パック処理は公知の各種容器の口を封口する任意の加熱融着封口手段が用いられる。

【 0 0 1 1 】

このようにして真空パックされたゲル電解質電池 A は多数製造され、必要に応じ、その 1 個から成る単電池とし、或いはその複数個を積層したものを並列接続して成る電池とし、これを夫々圧接收容するに適した夫々の硬質の電槽に収容してゲル電解質電池製品とする。

【 0 0 1 2 】

図 3 乃至図 5 は、上記の真空パックしたゲル電解質電池 A を 5 個積層したものを、これら

を圧接收容するに適した大きさ、形状を有する金属製又は合成樹脂製の硬質の直方形の電槽Bに不動に收容し、並列接続して成る本発明の積層型のリチウム電池Cの1例を示す。この積層型ゲル電解質電池Cを製造するには、図2に示す形式の真空パックに不動に収納されたりチウム電池Aを製造する場合、図3～図5に示すように、その5個を電槽Bに收容し、夫々收容された電池A、A、...の包体2'、2'、...から辺部W1から外部に突出する左右の正極耳列1a、1a、...の正極突出耳部列1a'、1a'、...及び負極耳列1b、1b、...の負極突出耳部列1b'、1b'、...が夫々その電槽内に収納された位置から所定の1個所に集束される集束部3a'、3b'で互いに溶接されるに適した夫々異なる長さに予め具備せしめた真空パック式ゲル電解質電池A、A、...に製造しておく。図面で6a、6bは、夫々の正極耳集束部3a'及び負極耳集束部3b'を溶接するに当たり、これら集束部3a'、3b'に夫々上方から嵌合挟着せしめ、これらを一体に溶接し結着した断面コ字状の金属製の正、負極端子部を示し、このようにして5個の真空パック式ゲル電解質リチウム電池A、A、...を並列接続した積層型のゲル電解質電池Cを製造し、その夫々の正、負極端子部の上面には、図示しないが、夫々正極柱及び負極柱を接続して植設し、その電槽の上面に蓋を該正、負極柱の上部を貫通せしめた状態で気密にヒートシールや接着剤で接着して最終の製品とする。尚、図示の例では、正、負極耳集束部3a'、3b'は、真空パック式電池A、A、...の積層体の同じ側に配設したが、互いに反対側に集束し配設してもよいことは言うまでもない。

10

【0013】

上記の真空パック式リチウム電池Aに用いた正極板の正極活物質は、コバルトリチウム、負極板の負極活物質は、人造黒鉛、プリカーサーを含有する電解液は、ECとPCとDECの混合溶媒に $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ と LiBF_4 の混合塩を溶解した有機電解液と、メタクリル酸メチルとジメタクリル酸メチレンを所定量溶解した電解質溶液と、重合開始剤として2,2-アゾビス-イソブチロニトリルを添加したプリカーサー溶液とから成るものを夫々使用したが、上記の正極板及び負極板は、夫々下記のように製造したものである。

20

【0014】

正極板の製造：

正極活物質として平均粒径 $10\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末90重量部、バインダーとしてポリ弗化ビニリデン樹脂（ネオフロンVDF VP-850、ダイキン工業株式会社製）、4.0重量部導電剤としてグラファイト粉末5.0重量部、分散剤としてN-メチルピロリドン20重量部を配合したものを、分散機にて8,000回転で20分攪拌混合することにより正極活物質合剤の塗工用スラリーを調製した。

30

次で、上記の正極活物質合剤の塗工用スラリーを、ダイコータを用いて厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミ箔から成る集電体上に連続的に片面塗工し、70℃で乾燥した後、135℃のオーブンで2分間乾燥し、更に150℃のオーブンで2分間乾燥し分散剤を除去することにより、集電体上に所定の正極活物質合剤塗膜を形成し、次で他面にも同様の方法で同じ厚さの正極活物質合剤塗膜を形成した。これを4.9kPaでプレスし、所定サイズにサイジングし、端子接続部の活物質層を除去し、正極板を得た。

【0015】

負極板の製造：

負極活物質として、グラファイト粉末85重量部、バインダーとしてポリ弗化ビニリデン樹脂（ネオフロンVDF VP-850、ダイキン工業株式会社製、10重量部及び電子線に反応する化合物としてアクリレートモノマーであるカヤラッドR-167、日本化薬株式会社製）3重量部、分散剤としてN-メチルピロリドン225重量部を配合したものを、分散機にて8,000回転で20分攪拌混合することにより負極活物質合剤の塗工用スラリーを調製した。

次で、上記の負極活物質合剤の塗工用スラリーを、ダイコータを用いて厚さ $14\mu\text{m}$ の銅箔から成る集電体上に連続的に片面塗工し、100℃で乾燥して集電体上に所定の負極活物質合剤塗膜を形成し、次いで他面にも同様の方法で同じ厚さの負極活物質合剤塗膜を形

40

50

成した。次で4.9 kPaでプレスし、所定サイズにサイジングし、端子接続部の活物質層を除去し、負極板を得た。

【0016】

また、一般に、プリカーサー含有電解液は、次のように調製したものが使用される。溶媒として、例えば、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、γブチラクトン(GBL)、スルホラン(SL)、ジエチルカーボネート(DEC)、ジメチルカーボネート(DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ジメトキシエタン(DME)、2-メチル-テトラヒドロフラン(2MeTHF)、各種グライム類等を単独もしくは混合系に、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、四フッ化ホウ酸リチウム(LiBF₄)等の無機リチウム塩、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)、ビス(トリフルオロメタンスルフォニルイミド)リチウム(LiN(CF₃SO₂)₂)、ビスペンタフルオロエチルスルホニルイミドリチウム(LiN(C₂F₅SO₂)₂)等の有機リチウム塩の少なくとも1種以上を溶解した電解液に、プリカーサーとしてアクリレート系モノマー等を添加し、プリカーサー含有電解液を得た。

【0017】

上記の図3～図5示により、本発明の真空パック式ゲル電解質リチウム電池を、真空処理をしない従来の製造法で製造したパック式ゲル電解質リチウム電池を5個積層収容し、図3～図5に示すと同じ形式の積層式電池につき、次のように急速充放電を行った。即ち、充電はMAX0.5Cの電流で、MAX4.1Vの電圧で、3時間のCCCV充電と放電は、0.5Cの電流で、電圧2.7Vとなるまで行い、その結果は、500サイクル目の放電容量を測定した。初回の放電容量を100としたときの維持率は、本発明電池では90%であったに対し、従来の電池の500サイクル目の維持率は75%に過ぎなかった。このように、従来の電池に比し、本発明の電池は、0.5Cという急速充放電サイクルにおいて、そのサイクル寿命が著しく向上していることが判る。

【発明の効果】

本発明の請求項1に係る発明による真空パック式ゲル電解質電池は、従来のパック式ゲル電解質電池に比し、充放電サイクル特性を著しく向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の1例のゲル電解質リチウム電池の分解斜視図。

【図2】本発明の実施の1例の真空パックに収容されたゲル電解質リチウム電池の斜視図。

【図3】図2に示す真空パック式リチウム電池を5個積層し並列接続して成るゲル電解質リチウム電池の上面図。

【図4】図3のI-V線裁断側面図。

【図5】図3のV-V線裁断側面図。

【符号の説明】

1 極板群

1a 正極耳部材

1a' 正極突出耳部

1b 負極耳部材

1b' 負極突出耳部

2 包装材

2' 包体

3a 正極耳集束部

3b 負極耳集束部

3a' 正極突出耳集束部

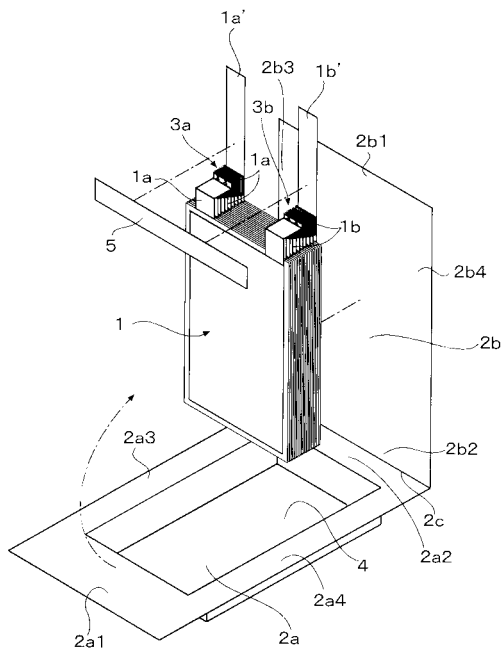
3b' 負極突出耳集束部

A 真空パック式ゲル電解質リチウム電池

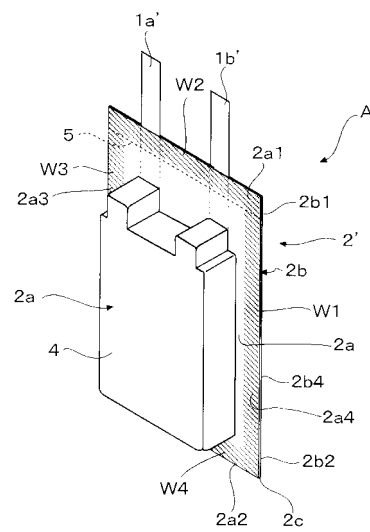
B 電槽

C 積層型ゲル電解質リチウム電池

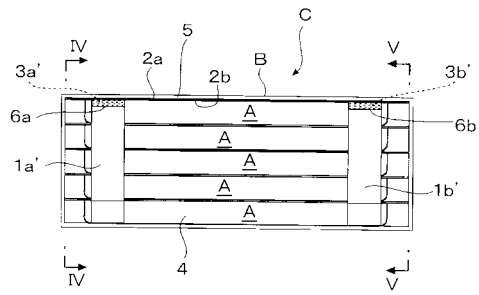
【図 1】



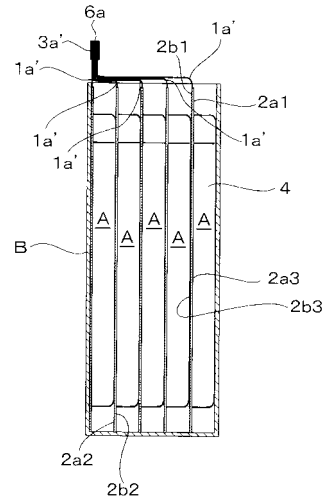
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

