

(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2017-204349

(P2017-204349A)

(43) 公開日 平成29年11月16日(2017.11.16)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
HO 1 M	2/18	(2006.01)	HO 1 M	2/18	R	5E078		
HO 1 M	10/04	(2006.01)	HO 1 M	10/04	Z	5H011		
HO 1 M	2/02	(2006.01)	HO 1 M	2/02	K	5H021		
HO 1 G	11/52	(2013.01)	HO 1 G	11/52		5H028		
HO 1 M	10/0585	(2010.01)	HO 1 M	10/0585		5H029		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2016-94352 (P2016-94352)
 (22) 出願日 平成28年5月10日 (2016.5.10)

(71) 出願人 000006747
 株式会社リコー
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 (74) 代理人 100107515
 弁理士 廣田 浩一
 (72) 発明者 小林 篤史
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 杉本 泰規
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内
 (72) 発明者 鈴木 敏大
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式
 会社リコー内

最終頁に続く

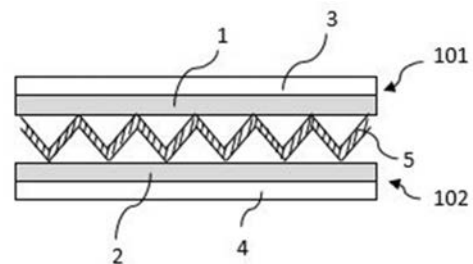
(54) 【発明の名称】 蓄電装置

(57) 【要約】

【課題】電解液の分散性及び均一性の向上により充放電時の反応ムラを抑制し、かつ電解液量が増えることにより体積エネルギー密度が増大する高性能な蓄電装置の提供。

【解決手段】正極板及び負極板がセパレータを間に介在する状態で積層した積層型電極体を有する蓄電装置であって、前記セパレータが立体構造をなし、前記正極板及び前記負極板の対向面の全体に亘り、前記立体構造の一部が接している蓄電装置である。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極板及び負極板がセパレータを間に介在する状態で積層した積層型電極体を有する蓄電装置であって、

前記セパレータが立体構造をなし、前記正極板及び前記負極板の対向面の全体に亘り、前記立体構造の一部が接していることを特徴とする蓄電装置。

【請求項 2】

前記セパレータが、断面視において三角形状に形成されている請求項 1 に記載の蓄電装置。

【請求項 3】

前記セパレータが、断面視において凹凸形状に形成されている請求項 1 に記載の蓄電装置。

【請求項 4】

前記セパレータが、断面視において波形状に形成されている請求項 1 に記載の蓄電装置。

【請求項 5】

前記セパレータの立体構造の形成方向が、互いに交差する方向に積層されている請求項 1 から 4 のいずれかに記載の蓄電装置。

【請求項 6】

リザーブ型の蓄電装置である請求項 1 から 5 のいずれかに記載の蓄電装置。

【請求項 7】

ラミネートを備えた外装材を有する請求項 1 から 6 のいずれかに記載の蓄電装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電装置に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯機器の小型化、高性能化に伴い高いエネルギー密度を持つ非水電解液蓄電装置の特性が向上し、普及している。また、より大容量で安全性に優れた非水電解液蓄電装置の開発も進められ、電気自動車等への搭載が始まっている。

【0003】

このような非水電解液蓄電装置としては、リチウム含有遷移金属酸化物等を正極活物質とする正極と、炭素質材料（負極活物質）を主要構成成分とする負極と、非水溶媒にリチウム塩を溶解してなる非水電解液とからなり、充電時には、正極中のリチウムが脱離して負極の炭素に挿入され、放電時には負極に挿入されたリチウムが脱離して正極の複合酸化物に戻るにより充放電されるリチウムイオン蓄電装置が多く使用されている。

このようなリチウムイオン蓄電装置の形態では、渦巻状の電極を封入したものと、方形電極を積層したものとがある。

これらの形態のうち、積層した蓄電装置は、シート状の正極板と負極板とをセパレータを介して積層する構成である。前記セパレータは、両極の物理的な接触による短絡の防止や、電解液の保持等を目的として設けられている。

【0004】

ところが、前記正極板と前記セパレータと前記負極板とを積層した構造を形成し、例えば、袋状のラミネートに収容し蓄電装置を製造するとき、蓄電装置の製造方法における電解液の注液工程において、電解液が電極内部に入るまでに時間がかかり、また均一に電解液が分散されない結果、反応ムラによる蓄電装置の性能が劣化するという課題がある。

前記課題を解決するため、例えば、図 1 に示すような、正極板 101 と、負極板 102 と、その両者間にセパレータ 5 を介在させ巻回した電池群を有し、前記セパレータ 5 が平行な畝状の凹部と凸部を有する電池が提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は、電解液の分散性及び均一性の向上により充放電時の反応ムラを抑制し、かつ電解液量が増えることにより体積エネルギー密度が増大する高性能な蓄電装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

前記課題を解決するための手段としての本発明の蓄電装置は、正極板及び負極板がセパレータを間に介在する状態で積層した積層型電極体を有する蓄電装置であって、

前記セパレータが立体構造をなし、前記正極板及び前記負極板の対向面の全体に亘り、前記立体構造の一部が接している。

10

【発明の効果】

【0007】

本発明によると、電解液の分散性及び均一性の向上により充放電時の反応ムラを抑制し、かつ電解液量が増えることにより体積エネルギー密度が増大する高性能な蓄電装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】図1は、従来の積層構造をとる電池の一例を示す概略断面図である。

20

【図2】図2は、積層構造をとる蓄電装置の一例を示す概略断面図である。

【図3】図3は、蓄電装置におけるセパレータの立体構造が、断面視において三角形を形成していることを示す模式図である。

【図4】図4は、カレンダー処理によりセパレータに立体構造を形成する工程の模式図である。

【図5】図5は、蓄電装置におけるセパレータの立体構造が、断面視において凹凸形状を形成していることを示す模式図である

【図6】図6は、蓄電装置におけるセパレータの立体構造が、断面視において波形状を形成していることを示す模式図である。

【図7】図7は、セパレータの立体構造の形成方向が、互いに交差する方向に積層されていることを示す模式図である。

30

【図8】図8は、セパレータの立体構造の形成方向が、互いに並行に積層されたときに電極に負荷を与えていることを示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0009】

(蓄電装置)

本発明の蓄電装置は、正極板及び負極板がセパレータを間に介在する状態で積層した積層型電極体を有する蓄電装置であって、

前記セパレータが立体構造をなし、前記正極板及び前記負極板の対向面の全体に亘り、前記立体構造の一部が接している。

40

【0010】

本発明の蓄電装置は、前記特許文献1では、図1に示すように、セパレータ5の片方の表面に凹凸構造を設けており、このような凹凸構造では、製造工程時の電解液注液時の分散性は解決できるが、充放電時には、凹凸構造が設けられている一の面において電解液は均一に広がりやすいのに対し、凹凸構造が設けられていない他の面においては、電解液は電極板方向には分散しにくくなり、電極板間における電解液の分布が不均一となり、充放電時の反応ムラが生じ、性能劣化につながるという知見に基づくものである。

【0011】

したがって、本発明においては、従来技術のようにセパレータ表面上に凹凸構造を形成するのではなく、表面に三角や凹凸の溝を持ったカレンダーロールを用いたカレンダー処

50

理やセパレータ自体の折曲加工などにより、セパレータ自体に立体構造を形成することで、セパレータ両面側において電解液の分散性を向上させることができる。また、セパレータ自体を立体構造とすることで、リザーブ型の蓄電装置において、同じセパレータ膜の厚みを持つ蓄電装置と比較して、電解液量を増やすことができ、体積エネルギー密度が増加するという効果も得ることができる。

【0012】

本発明の蓄電装置は、前記セパレータが立体構造をなし、前記正極板及び前記負極板の対向面の全体に亘り、前記立体構造の一部が接している。このようにセパレータが立体構造をなし、正極板と負極板との間に空間を形成し、その空間を通じて、電解液が移動することで蓄電装置の製造工程時に注液された電解液が、電極板中央部まで均一に電解液を浸漬させることが可能となる。更に充放電時においても、電解液がすばやく電極板方向に均一に分散することが可能となることで、電解液を常に均一に保つことができる。その結果、反応ムラを抑制し、蓄電装置の性能を向上させることができる。

10

【0013】

前記セパレータは、断面視において三角形に形成されていることが好ましい。前記セパレータを三角形とすることにより、電極板方向、かつ積層方向に対し電解液の液流れが向上することで、電解液の分散性が上がるとともに、三角形の立体構造とすることで、形が崩れにくく、空間構造の安定化を図ることができる。

【0014】

前記セパレータは、断面視において凹凸形状に形成されていることが好ましい。前記セパレータを凹凸形状とすることにより、電極板方向、かつ積層方向に対し電解液の液流れが向上することで、電解液の分散性が上げるとともに、セパレータの立体構造の形成角度を90度にするすることで、前記セパレータの断面が三角形である場合と比較して、セパレータにかかる負荷を減らし、セパレータの破断などの劣化を抑制することができる。

20

【0015】

前記セパレータは、断面視において波形状に形成されていることが好ましい。前記セパレータを波形状とすることにより、電極板方向、かつ積層方向に対し電解液の液流れが向上することで、電解液の分散性が上がるとともに、セパレータの立体構造を波形状とすることで、前記セパレータの断面が三角形及び凹凸形状である場合と比較して、更にセパレータにかかる負荷を減らし、セパレータの破断などの劣化を抑制することができる。

30

【0016】

前記セパレータの立体構造の形成方向が、互いに交差する方向に積層されていることが好ましい。同一方向にセパレータの立体構造が形成されていると、セパレータと電極との接触点において、ズレがあった場合、電極に負荷がかかるが、セパレータの立体構造の形成方向が並行ではなく、交差するように設けて積層することで、何層にも蓄積した際に、接触点における電極への負荷を低減することができる。

【0017】

本発明の蓄電装置は、リザーブ型の蓄電装置であることが好ましい。リザーブ型の電池において、立体構造とすることで、立体形成された空間に電解液を蓄えることにより、同じ厚みをもつ電池よりも電解液量を多く保持することができるため、体積エネルギー密度を向上させることができる。

40

【0018】

本発明の蓄電装置は、ラミネートを備えた外装材を有することが好ましい。蓄電装置は、ラミネートを備えた外装材を有しており、二次電池として活用展開できる。

【0019】

本発明の蓄電装置は、正極板及び負極板がセパレータを間に介在する状態で積層した積層型電極体を有し、電解質及び外装材を有することが好ましく、更に必要に応じてその他の部材を有する。以下、前記蓄電装置の構成要素の一例について、詳細に説明するが、本発明の蓄電装置は、これらの内容に限定されるものではない。

【0020】

50

< 正極板 >

前記正極板は、正極集電体上に正極活物質層を有することが好ましい。

【 0 0 2 1 】

- 正極活物質層 -

前記正極活物質層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、正極活物質を少なくとも含み、更に必要に応じてバインダ等のその他の成分を含んでなる。

【 0 0 2 2 】

- - 正極活物質 - -

前記正極活物質としては、カチオン蓄積型と、アニオン蓄積型とがあり、これらの中でも、アニオン蓄積型が好ましい。

前記カチオン蓄積型としては、例えば、 TiS_2 、 MoS_2 、 Co_2S_5 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 CoO_2 等の遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物、又はこれらとLiとの複合体（Li複合酸化物； $LiMnO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiCoO_2$ 等）、 $LiFePO_4$ 等のリン酸と遷移金属からなる物質、活性炭などが挙げられる。

【 0 0 2 3 】

前記アニオン蓄積型としては、例えば、炭素質材料、導電性ポリマーなどが挙げられる。

前記炭素質材料としては、例えば、コークス、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛（グラファイト）、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物、などが挙げられる。これらの中でも、人造黒鉛、天然黒鉛が特に好ましい。

前記炭素質材料としては、結晶性が高い炭素質材料であることが好ましい。この結晶性はX線回折、ラマン分析などで評価することができ、例えば、CuK α 線を用いた粉末X線回折パターンにおいて、 $2\theta = 22.3^\circ$ における回折ピーク強度 $I_{2\theta = 22.3}$ と、 $2\theta = 26.4^\circ$ における回折ピーク強度 $I_{2\theta = 26.4}$ の強度比 $I_{2\theta = 22.3} / I_{2\theta = 26.4}$ が0.4以下であることが好ましい。

前記炭素質材料の窒素吸着によるBET比表面積は、 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、レーザー回折・散乱法により求めた平均粒径（メジアン径）は、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。

【 0 0 2 4 】

前記導電性ポリマーは、成形性、及び加工性の点から好適に用いられ、例えば、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリジフェニルベンジジン等のレドックス活性材料、などが挙げられる。これらの導電性ポリマーには、導電性もさることながらイオンの拡散性においても高いイオン導電性が要求される。

これらの中でも、重量あたりの電気容量が比較的大きく、しかも汎用非水電解液中で、比較的安定に充放電を行うことのできる点から、ポリピロール、ポリアニリン、又はこれらの共重合体が好ましく、ポリアニリンが特に好ましい。

【 0 0 2 5 】

- - バインダ - -

前記バインダとしては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系バインダ、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、イソプレンゴム、カルボキシメチルセルロース（CMC）などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 2 6 】

<< 正極集電体 >>

前記正極集電体の材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記正極集電体の材質としては、導電性材料で形成されたものであれば、特に制限はな

10

20

30

40

50

く、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ステンレス鋼、金、白金、銅、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタン等の金属シート、金属箔、金属網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、金属メッキ繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維等からなる網や不織布、などが挙げられる。これらの中でも、電気伝導度、化学的、電気化学安定性、経済性、加工性等を考えるとアルミニウム、ステンレス鋼を用いることが好ましい。

前記正極集電体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記正極集電体の大きさとしては、蓄電装置に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0027】

- 正極の作製方法 -

前記正極は、前記正極活物質に、必要に応じて前記バインダ、溶媒等を加えてスラリー状とした正極材料を、前記正極集電体上に塗布し、乾燥することで製造することができる。前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水系溶媒、有機系溶媒、などが挙げられる。前記水系溶媒としては、例えば、水、アルコール、などが挙げられる。前記有機系溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、トルエン、などが挙げられる。

【0028】

< 負極板 >

前記負極板は、負極集電体上に負極活物質層を有することが好ましい。

【0029】

- 負極活物質層 -

前記負極活物質層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、負極活物質を少なくとも含み、更に必要に応じてバインダ等のその他の成分を含んでなる。

【0030】

- - 負極活物質 - -

前記負極活物質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、又はそれらを吸蔵、放出可能な金属酸化物、アルカリ金属、アルカリ土類金属と合金化可能な金属と該金属を含む合金、複合金化合物、反応性電極ではなくイオンの物理吸着による非反応性電極(例えば、炭素質材料)などが挙げられる。

これらの中でも、エネルギー密度の点から、リチウム及びリチウムイオンの少なくともいずれかを吸蔵乃至放出可能な物質が好ましく、サイクル特性の面から、炭素質材料が好ましい。

前記炭素質材料としては、例えば、グラファイト、ピッチコークス、合成ポリマー又は天然ポリマーの焼成体、などが挙げられる。これらの中でも、フェノール、ポリイミド等の合成ポリマー、天然ポリマーを400 ~ 800 の還元雰囲気中で焼成することにより得られる絶縁性乃至半導体炭素体；石炭、ピッチ、合成ポリマー又は天然ポリマーを800 ~ 1,300 での還元雰囲気中で焼成することにより得られる導電性炭素体；コークス、ピッチ、合成ポリマー又は天然ポリマーを2,000 以上の温度での還元雰囲気中で焼成することにより得られるもの、天然グラファイト等のグラファイト系炭素体、などが挙げられる。

【0031】

- - バインダ - -

前記バインダとしては、電極製造時に使用する溶媒や電解液に対して安定な材料であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系バインダ、スチレン-ブタジエンゴム(SBR)、イソプレンゴム、カルボキシルメチルセルロース(CMC)などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用して

10

20

30

40

50

もよい。

【0032】

<<負極集電体>>

前記負極集電体の材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記負極集電体の材質としては、導電性材料で形成されたものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ステンレス鋼、金、白金、銅、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタン等の金属シート、金属箔、金属網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、金属メッキ繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維等からなる網や不織布などが挙げられる。これらの中でも、電気伝導度、化学的、電気化学安定性、経済性、加工性の点から、銅、アルミニウム、ステンレス鋼が好ましい。

10

前記負極集電体の形状としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記負極集電体の大きさとしては、蓄電装置に使用可能な大きさであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

【0033】

- 負極の作製方法 -

前記負極は、前記負極活物質に、必要に応じて前記バインダ、溶媒等を加えてスラリー状とした負極材料を、前記負極集電体上に塗布し、乾燥することで製造することができる。前記溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、水系溶媒、有機系溶媒、などが挙げられる。前記水系溶媒としては、例えば、水、アルコール、などが挙げられる。前記有機系溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、トルエンなどが挙げられる。

20

【0034】

<セパレータ>

前記セパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ溶液保持性に優れたものが用いられる。

前記セパレータの材質、形状、大きさ、構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記セパレータの材質としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンシート、クラフト紙、ビニロン混抄紙、合成パルプ混抄紙等の紙、セロハン、ポリエチレングラフト膜、ポリプロピレンメルトフロー不織布等のポリオレフィン不織布、ポリアミド不織布、ガラス繊維不織布などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、立体構造の成形性の点から、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンシートが好ましい。

30

前記セパレータの平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、20 μm 以上100 μm 以下が好ましい。前記平均厚みが、20 μm 未満であると、電解液の保持量が少なくなることがあり、100 μm を超えると、エネルギー密度が低下することになる。

【0035】

40

前記セパレータは、上述したように、立体構造をなし、前記正極板及び前記負極板の対向面の全体に亘り、前記立体構造の一部が接している。

前記立体構造としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、断面において、三角形状、凹凸形状、波形状、矩形状などが挙げられる。

前記セパレータの立体構造の形成方向は、互いに交差する方向に積層されていることが好ましい。

前記セパレータの立体構造の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、表面に三角や凹凸の溝を持ったカレンダーロールを用いたカレンダー処理、セパレータ自体を折曲加工などが挙げられる。

【0036】

50

< 電解質 >

前記電解質は、非水溶媒、及び電解質塩を含有する非水電解質である。

【 0 0 3 7 】

- 非水溶媒 -

前記非水溶媒としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、非プロトン性有機溶媒が好適である。

前記非プロトン性有機溶媒としては、鎖状カーボネート、環状カーボネート等のカーボネート系有機溶媒が用いられ、低粘度な溶媒が好ましい。これらの中でも、電解質塩の溶解力が高い点から、鎖状カーボネート、環状カーボネートが好ましい。

前記鎖状カーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (EMC)、メチルプロピオネート (MP)、などが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

前記環状カーボネートとしては、例えば、プロピレンカーボネート (PC)、エチレンカーボネート (EC)、ブチレンカーボネート (BC)、ビニレンカーボネート (VC)、などが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

なお、前記非水溶媒としては、必要に応じて、環状エステル、鎖状エステル等のエステル系有機溶媒、環状エーテル、鎖状エーテル等のエーテル系有機溶媒、などを用いることができる。

前記環状エステルとしては、例えば、 γ -ブチロラクトン (BL)、2-メチル- γ -ブチロラクトン、アセチル- γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、などが挙げられる。

前記鎖状エステルとしては、例えば、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル (酢酸メチル (MA)、酢酸エチル等)、ギ酸アルキルエステル (ギ酸メチル (MF)、ギ酸エチル等)、などが挙げられる。

前記環状エーテルとしては、例えば、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、アルキル-1,3-ジオキサラン、1,4-ジオキサラン、などが挙げられる。

前記鎖状エーテルとしては、例えば、1,2-ジメトシキエタン (DME)、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル、などが挙げられる。

【 0 0 4 0 】

<< 電解質塩 >>

前記電解質塩としては、非水溶媒に溶解し、高いイオン伝導度を示すものであれば特に制限はなく、下記のカチオンと、下記のアニオンとを組み合わせたものなどが使用可能である。

前記カチオンとしては、例えば、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、スピロ系4級アンモニウムイオン、などが挙げられる。

前記アニオンとしては、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、などが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

前記ハロゲン原子を含む電解質塩の中でも、蓄電装置容量を向上させる点から、リチウム塩が特に好ましい。

前記リチウム塩としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ヘキサフルオロリン酸リチウム (LiPF_6)、過塩素酸リチウム (LiClO_4)、塩化リチウム (LiCl)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、リ

10

20

30

40

50

チウムビストリフルオロメチルスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、リチウムビスファーフルオロエチルスルホニルイミド ($\text{LiN}(\text{CF}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、などが挙げられる。これらは、1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素電極中へのアニオンの吸蔵量の大きさの観点から、 LiPF_6 が特に好ましい。

【0042】

前記電解質塩の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記非水溶媒中に、 0.1mol/L 以上 10mol/L 以下が好ましく、 1mol/L 以上 6mol/L 以下がより好ましい。

【0043】

前記電解質としては、固体電解質を用いることもできる。前記固体電解質としては、無機系及び有機系のいずれも用いることができる。

前記無機系としては、例えば、 AgCl 、 AgBr 、 AgI 、 LiI 等の金属ハロゲン化物、 RbAg_4I_5 、 $\text{RbAg}_4\text{I}_4\text{CN}$ イオン伝導体、などが挙げられる。

前記有機系としては、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリビニリデンフルオリド、ポリアクリロニトリル等をポリマーマトリックスとして電解質塩を溶解した複合体、又はこれらの架橋体、低分子ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、又は高分子重合体に前記電解液を含有した構造を有するゲル状高分子固体電解質、などが挙げられる。これらの中でも、イオン伝導度及び可とう性の点から、ゲル状高分子固体電解質が好ましい。

【0044】

前記ゲル状高分子固体電解質は、通常の前記電解液に重合性化合物を加え、熱又は光により重合を行って電解液を固体化したものであり、具体的には、国際公開第1991/014294号パンフレットに記載のものが用いられる。

前記重合性化合物としてのアクリレート(例えば、メトキシジエチルグリコールメタアクリレート、メトキシジエチルグリコールジアクリレート)系化合物を、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル、メチルベンゾイルホルメート、ベンゾインイソプロピルエーテル等の重合開始剤を用いて重合させて、電解液を固体化したものである。

【0045】

前記ゲル状高分子固体電解質に用いる電解質塩としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、非水溶媒に溶解し、高いイオン伝導度を示すものが用いられる。前記アニオンと、前記カチオンとの組み合わせが使用できる。

このとき使用する有機非水系極性溶媒は、非プロトン性有機溶媒であり、低粘度で高誘電性な溶媒が好ましい。前記有機非水系極性溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、などが挙げられる。

【0046】

前記電解質濃度は、特に制限はなく、使用する正極板、負極板、電解質、及び溶媒の種類などによって異なるので一概に規定することはできないが、 0.1mol/L 以上 10mol/L 以下が好ましい。

【0047】

<外装材>

前記外装材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ラミネートを備えた外装材であることが好ましく、例えば、熱融着性材料からなる第1の外層と第2の外層との間に、アルミニウムからなる内層を有する多層構造シートにおける前記第1の外層の端部と前記第2の外層の端部とを熱融着させてなる筒状の外装容器などが好適である。

【0048】

10

20

30

40

50

<<多層構造シート>>

前記多層構造シートは、熱融着性材料からなる第1の外層と第2の外層との間に、アルミニウムからなる内層を有してなる。即ち、前記多層構造シートは、前記内層の両面に前記第1の外層と前記第2の外層とを積層してなる。

【0049】

- 内層 -

前記内層は、少なくとも1層からなり、前記内層の材質としては、アルミニウムからなる。

前記内層は、その両面に第1の外層と第2の外層とが積層されている。なお、前記内層には、前記第1の外層及び前記第2の外層以外の他の層が積層されていてもよいが、前記第1の外層と前記第2の外層とが熱融着される端部は他の層で被覆されておらず露出していることが好ましい。

10

前記内層の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $5\mu\text{m} \sim 30\mu\text{m}$ が好ましい。前記平均厚みが、 $5\mu\text{m}$ 未満であると、ピンホールが発生しやすく、水分の透過の原因となることがあり、 $30\mu\text{m}$ を超えると、蓄電装置が重く、厚くなり、エネルギー密度を下げることになる。

【0050】

- 第1の外層、第2の外層 -

前記第1の外層及び前記第2の外層は、前記内層の両面に形成され、熱融着性材料からなる。

20

前記第1の外層及び前記第2の外層の熱融着性材料としては、同一材質であってもよく、異なる材質であってもよいが同一材質であることが好ましい。

前記熱融着性材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、ガス透過性、耐衝撃強さが大きく、耐水性、耐湿性、耐薬品性、印刷性等に優れたプラスチックが好適に用いられる。

前記プラスチックとしては、熱融着性（ヒートシール性）を有していれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、又はこれらの変性体などが挙げられる。

なお、前記第1の外層及び前記第2の外層の熱融着性（ヒートシール性）が低い場合には、前記第1の外層及び前記第2の外層の表面に、熱融着性（ヒートシール性）の高い材料をコーティング又はラミネートしたものをを用いることができる。

30

【0051】

前記第1の外層及び前記第2の外層の平均厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、それぞれ $10\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

前記多層構造シートの全厚みは、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $25\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $75\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

前記多層構造シートの全厚みが、 $25\mu\text{m}$ 未満であると、強度的に不十分となることがあり、 $500\mu\text{m}$ を超えると、蓄電装置のエネルギー密度が低下することがある。

【0052】

<その他の部材>

前記その他の部材としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、電極取り出し線などが挙げられる。

40

【0053】

<用途>

前記蓄電装置としては、正極板及び負極板がセパレータを間に介在する状態で積層した積層型電極体を有する蓄電装置であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、非水電解液二次電池、非水電解液キャパシタなどが挙げられる。

本発明の蓄電装置の用途については、特に制限はなく、各種用途に用いることができ、例えば、ノートパソコン、ペン入力パソコン、モバイルパソコン、電子ブックプレーヤー

50

、携帯電話、携帯ファックス、携帯コピー、携帯プリンター、ヘッドホンステレオ、ビデオムービー、液晶テレビ、ハンディークリーナー、ポータブルCD、ミニディスク、トランシーバー、電子手帳、電卓、メモリーカード、携帯テープレコーダー、ラジオ、モーター、照明器具、玩具、ゲーム機器、時計、ストロボ、カメラ等の電源、バックアップ電源などが挙げられる。

【0054】

以下、図面を参照して本発明の実施形態を説明するが、本発明は、これらの実施形態に何ら限定されるものではない。

【0055】

図2は、一般的な積層構造を持つ蓄電装置から、一組の正極板101、負極板102、及びセパレータ5を抜き出して示した断面図である。

正極活物質層1と正極集電体3を有する正極板101と、負極活物質層2と負極集電体4を有する負極板102とが、セパレータ5を介して対向するように配置されており、これら正極板101、負極板102、及びセパレータ5は、非水溶媒に電解質塩を溶解してなる電解液（不図示）に浸っている。

【0056】

正極活物質層1は正極活物質とバインダを含有しており、負極活物質層2は負極活物質とバインダを含有している。正極活物質層1及び負極活物質層2は正極集電体3及び負極集電体4の片面に設けても、両面に設けてもよく、好ましくは両面に活物質層を設けた電極を用いることが好ましい。

積層構造においては、正極板101と負極板102とを交互に積層し、その間にセパレータ5を介在する構成が従来よりなされており、この構成においては、正極板101と負極板102との間のセパレータ5により、両極の物理的な接触による短絡の防止や、電解液を保持するなどの効果がある。

ところが、このように正極板101、セパレータ5、負極板102を積層構造とし、ラミネートで封止し、ラミネート型セル構造の蓄電装置とするとき、蓄電装置の製造工程における電解液の注液時に電極板中央部にまで電解液の進入が難しいという課題がある。一般にセパレータとして使用されるポリエチレンシート、ポリオレフィンシート等は多孔質の膜であるが、この多孔質膜の場合、不織布製のセパレータ等の場合とは異なり、膜が有する微細な空孔を通しては電解液が電極板方向に均一に分散することは容易ではない。

また、蓄電装置の製造工程における電解液の注液時だけでなく、充放電時においても、電解液が電極板方向に均一に分散されない場合、化学反応ムラが発生し、蓄電装置の性能劣化につながることになる。

【0057】

< 第1の実施形態 >

そこで、本発明においては、図3に示すように、セパレータ5が立体構造をなし、前記正極板101及び前記負極板102の対向面の全体に亘り、前記立体構造の一部が接していることにより、正極板及び負極板側に空間が形成されている。

これにより、蓄電装置の製造工程における電解液の注液工程において、セパレータ片面に畝状の凹凸構造よりも、更にすばやく電解液を電極内部まで分散させることが可能となる。また正極及び負極の両面側に空間を形成する構造を設けることにより、電解液は積層方向だけでなく、電極板方向に対しても電解液の移動性が高くなり、電極板方向において電解液の分布を効果的に均一化することが可能となり、充放電時の反応ムラを抑制することができる。

本発明の蓄電装置に用いるセパレータ5は、例えば、図4に示すような表面に三角や凹凸の溝を持ったカレンダーロール10、11により、平滑なセパレータ5をカレンダー処理することで、表面に立体構造を形成することにより得られる。

【0058】

図3に示すように、セパレータ5の立体構造が、断面視において三角形状を形成していることを特徴とする。これにより、電極板方向かつ積層方向に対し電解液の液流れが向上

10

20

30

40

50

することで、電解液の分散性が向上するとともに、セパレータ5を三角形の構造とすることで、立体構造が崩れにくく、空間構造の安定化を図ることで経時に亘り、蓄電装置の性能を維持することができる。

【0059】

<第2の実施形態>

図5に示すように、セパレータ5の立体構造が、断面視において凹凸形状を形成していることを特徴とする。これにより、電極板方向かつ、積層方向に対し電解液の液流れが向上することで、電解液の分散性が向上するとともに、セパレータ5の立体構造の形成角度を90度程度にすることで、第2の実施形態と比較してセパレータ5を鋭角に折り曲げることないため、セパレータ5への負荷を減らし、破断などの劣化を抑制することができる。

10

【0060】

<第3の実施形態>

図6に示すように、セパレータ5の立体構造が、断面視において波形状を形成していることを特徴とする。これにより、電極板方向かつ、積層方向に対し電解液の液流れが向上することで、電解液の分散性が向上するとともに、セパレータ5の立体構造を波型とすることで、第2及び第3の実施形態と比較して、比較的容易に形成することが可能であり、更にセパレータ5にかかる負荷を減らし、セパレータの破断などの劣化を抑制することができる。

20

【0061】

<第4の実施形態>

図7に示すように、正極板101と負極板102が交互に積層されている構造において、セパレータ5の立体構造の形成方向が並行ではなく、互いに交差するように設けられて積層することを特徴とする。

セパレータ5の立体構造の形成方向が並行に積層された場合、図8に示すように正極板101とセパレータ5の接触部分のズレが生じた場合、正極板101にはせん断等がかかることで、負荷がかかり劣化の原因となる。

図7に示すように、セパレータ5の立体構造の形成方向を交差するように設けることで、セパレータにズレが生じた場合でも、正極板101や負極板102への負荷の低減が可能となる。

30

【0062】

<第5の実施形態>

リザーブ型の蓄電装置は、充放電時に電解液の濃度が変化し、必要とする蓄電装置の性能を満たすイオンを蓄えるだけの電解液が必要となる。一方、ロッキングチェア型の電池では、充放電時においてイオンは電解液中を移動するだけなので、電解液の濃度は変化せず、必要最低限の量の電解液があればよい。

本発明においては、特にリザーブ型の蓄電装置において、セパレータを立体構造とすることで、立体形成された空間に電解液を蓄えることにより、同じ厚みをもつ蓄電装置よりも電解液量を多く保持することができるため、体積エネルギー密度を向上させることができる。

40

【符号の説明】

【0063】

- | | |
|-----|----------------------------------|
| 1 | 正極活物質層 |
| 2 | 負極活物質層 |
| 3 | 正極集電体 |
| 4 | 負極集電体 |
| 5 | セパレータ |
| 10 | 表面に溝を有するカレンダーロール |
| 11 | 表面に10のカレンダーロールと対極となる溝があるカレンダーロール |
| 101 | 正極板 |

50

102 負極板

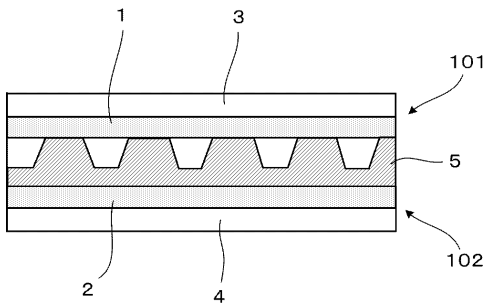
【先行技術文献】

【特許文献】

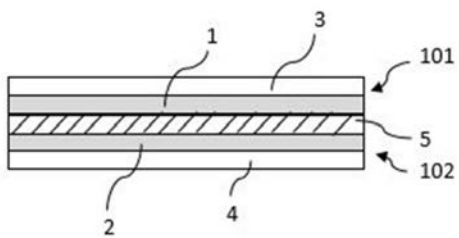
【0064】

【特許文献1】特開2004-179159号公報

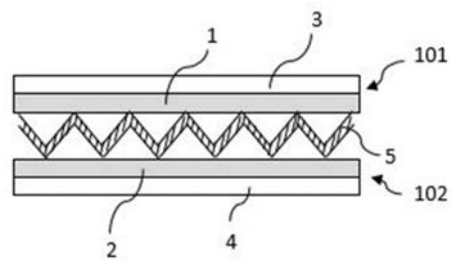
【図1】



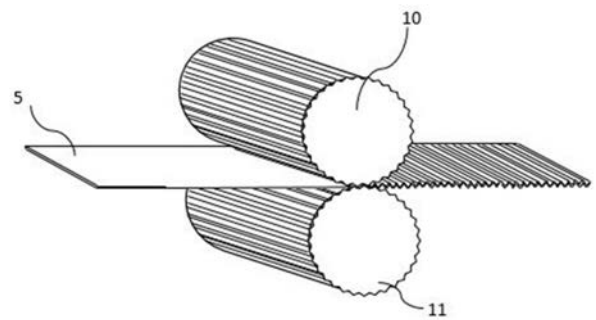
【図2】



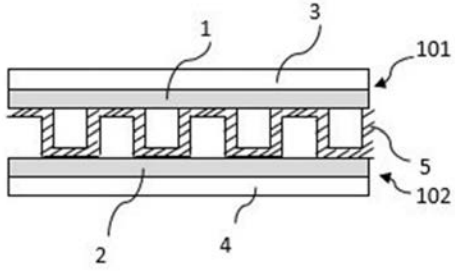
【図3】



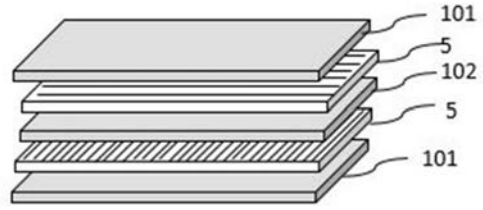
【図4】



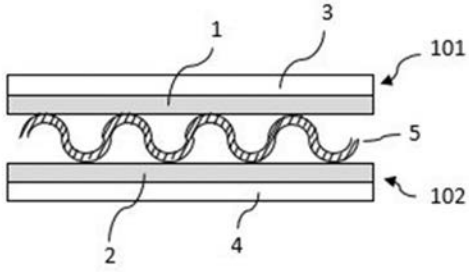
【 図 5 】



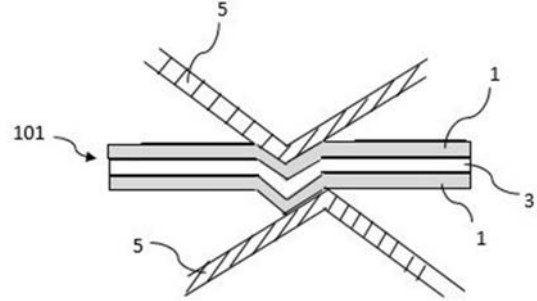
【 図 7 】



【 図 6 】



【 図 8 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5E078 AA15 AB01 AB12 CA01 CA03 HA02
5H011 AA03 AA09 CC02 CC06 CC10
5H021 BB17 CC09 CC10 CC11 EE04 HH10
5H028 AA05 CC02 CC07
5H029 AJ03 AJ14 AK01 AK02 AK03 AK05 AK06 AK07 AK08 AK16
AL06 AL07 AL08 AL11 AL12 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ04
BJ12 DJ04 DJ14 EJ12