

(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2004-164896

(P2004-164896A)

(43) 公開日 平成16年6月10日(2004.6.10)

(51) Int. Cl.⁷

H O 1 M 4/62

H O 1 M 10/40

F I

H O 1 M 4/62

H O 1 M 10/40

Z

Z

テーマコード (参考)

5 H O 2 9

5 H O 5 0

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2002-326700 (P2002-326700)

(22) 出願日 平成14年11月11日 (2002.11.11)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄

(74) 代理人 100102912

弁理士 野上 敦

(74) 代理人 100110995

弁理士 奈良 泰男

(74) 代理人 100111464

弁理士 齋藤 悦子

(74) 代理人 100114649

弁理士 宇谷 勝幸

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体高分子電池用電極とその製造方法

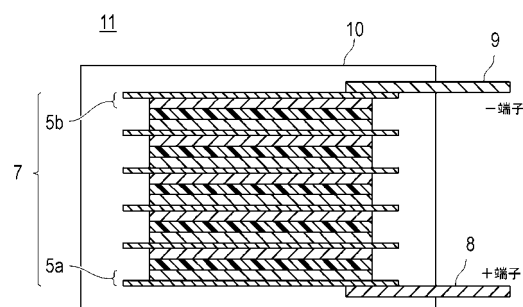
(57) 【要約】

【課題】電極のサイクル耐久性を大幅に改善してなる全固体高分子電池用電極、その製造方法、および該全固体高分子電池用電極を用いてなる全固体高分子電池を提供する。

【解決手段】電解質相として主に高分子とリチウム塩を含む全固体高分子電池用電極において、酸化還元でリチウムイオンを吸蔵放出できる電極活物質微粒子と、バインダ高分子と、極性高分子と、リチウム塩とを含み、バインダ高分子と極性高分子とが相分離した構造であることを特徴とする全固体高分子電池用電極。

【選択図】

図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質相として主に高分子とリチウム塩を含む全固体高分子電池用電極において、酸化還元でリチウムイオンを吸蔵放出できる電極活物質微粒子と、バインダ高分子と、極性高分子と、リチウム塩と、を含んでなることを特徴とする全固体高分子電池用電極。

【請求項 2】

前記バインダ高分子と極性高分子とが相分離した構造であることを特徴とする請求項 1 に記載の全固体高分子電池用電極。 10

【請求項 3】

前記全固体高分子電池用電極層内の空隙部に、更に極性高分子とリチウム塩が充填されている構造であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の全固体高分子電池用電極。

【請求項 4】

前記電極活物質微粒子が、カーボン微粒子であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の全固体高分子電池用電極。

【請求項 5】

前記バインダ高分子が、フッ化ビニリデンの繰り返し単位を主成分とする高分子であり、前記極性高分子が、ポリエーテル系高分子であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の全固体高分子電池用電極。 20

【請求項 6】

前記極性高分子と前記バインダ高分子の総量中のバインダ高分子の割合が、3 ~ 70 質量 % であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の全固体高分子電池用電極。

【請求項 7】

バインダ高分子と、極性高分子と、リチウム塩と、必要に応じて熱重合開始剤とを含む溶液に、電極活物質微粒子を分散させたスラリーを支持体上に塗布後、加熱乾燥して得られてなることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の全固体高分子電池用電極。

【請求項 8】

前記全固体高分子電池用電極層内の空隙部に、極性高分子とリチウム塩の溶液を電極表面に塗布後、浸透させて固化することにより更に極性高分子とリチウム塩を充填してなることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の全固体高分子電池用電極。 30

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の全固体高分子電池用電極を製造する方法において、バインダ高分子と、極性高分子と、リチウム塩と、必要に応じて熱重合開始剤とを含む溶液に、電極活物質微粒子を分散させたスラリーを支持体上に塗布後、加熱乾燥することを特徴とする全固体高分子電池用電極の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の製造方法で得られた全固体高分子電池用電極層内の空隙部に、更に極性高分子とリチウム塩を充填する方法として、極性高分子とリチウム塩の溶液を電極表面に塗布後、浸透させて固化することを特徴とする全固体高分子電池用電極の製造方法。 40

【請求項 11】

請求項 1 ~ 8 に記載の全固体高分子電池用電極の少なくとも 1 つを用いることを特徴とする全固体高分子電池。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 8 に記載の全固体高分子電池用電極の少なくとも 1 つを用いることを特徴とするバイポーラ電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、電解質相として主に高分子とリチウム塩を含む全固体高分子電池用電極、その製造方法およびこれを用いてなる電池に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

近年、電気自動車やハイブリッド電気自動車などの大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が達成できるリチウムイオン二次電池が開発されてきた。リチウムイオン二次電池の基本構成は、アルミニウム集電体にコバルト酸リチウムなどの正極活物質とアセチレンブラックなどの導電助材をバインダを用いて塗布した正極と、銅集電体にカーボン微粒子をバインダを用いて塗布した負極を、ポリオレフィン系の多孔質膜セパレータを介して配置し、これに $LiPF_6$ 等を含む非水電解液を満たしたものとなっている。電気自動車等へ適用する場合には、この構成の単電池（セル）を直列接続して、電池モジュール単位、更にモジュールを直列接続して組電池を構成して用いる。

10

【 0 0 0 3 】

電池のエネルギー密度、出力密度の観点からは、セル間接続、モジュール間接続の接続抵抗的、空間的、重量的改良が望まれる。最近、このセル間接続の抵抗低減が可能でコンパクト化が期待できるバイポーラ電極ユニットを採用した電池の提案がなされた（例えば、特許文献 1 参照。）。この提案では、集電体に 2 種類の金属箔を圧延加工したいわばクラッド材を用いて、電解質にゲル電解質を用いているので、各セル単位での密閉シールが不可欠であり、セル間の液絡がおこる可能性がある。このゲル電解質のかわりに、高分子固体電解質を用いれば、密閉シールが不要となり現実的なバイポーラ電池を構成できる（例えば、特許文献 2、3 参照。）。かかる電解質として高分子電解質を用いて構成された全固体高分子電池であるバイポーラ電池では、電解液を含まないために液漏れやガス発生などがなく、信頼性が極めて高いという利点を有している。こうした全固体高分子電池の負極層は、電池特性（特に電池電圧が高くてできる）及び経済性の双方に優れている点から、通常、カーボン微粒子が負極活物質に採用されている（例えば、特許文献 2、3 参照。）。

20

【 0 0 0 4 】

【 特許文献 1 】

特開平 1 1 - 2 0 4 1 3 6 号公報

【 特許文献 2 】

特開 2 0 0 0 - 1 0 0 4 7 1 号公報

【 特許文献 3 】

特開 2 0 0 2 - 7 5 4 5 5 号公報

【 0 0 0 5 】

【 発明が解決しようとする課題 】

しかしながら、従来のカーボン微粒子を負極活物質に用いてなる全固体高分子電池では、カーボン負極の反応性が悪いため、粒径を小さくしたグラファイトを使うと反応性を改良することはでき、はじめの数サイクルの充放電特性はよくなるが、なおサイクル耐久性は悪く、長期間使用することを前提として開発されている電気自動車などの大容量電源に適用するのが困難であった。

40

【 0 0 0 6 】

したがって、本発明が目的とするところは、電極のサイクル耐久性を大幅に改善してなる全固体高分子電池用電極、その製造方法、および該全固体高分子電池用電極を用いてなる全固体高分子電池を提供することである。

【 0 0 0 7 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明は、電解質相として主に高分子とリチウム塩を含む全固体高分子電池用電極において、酸化還元でリチウムイオンを吸蔵放出できる電極活物質微粒子とバインダ高分子と、

50

極性高分子と、リチウム塩とを含み、バインダ高分子と極性高分子が相分離（詳しくはミクロ相分離）した構造であることを特徴とする固体電池用電極である。

【0008】

【発明の効果】

本発明の全固体高分子電池用電極では、バインダ高分子と極性高分子が相分離した構造の高分子電解質を用いると固体電池用電極、とりわけ有望な材料であるカーボン微粒子を負極活物質に用いてなる固体電池用負極のサイクル耐久性を非常に大幅に向上させることができる。そのため、長期間使用することを前提として開発されている電気自動車などの大容量電源に適用可能な有用な電池要素（全固体高分子電池用電極）となる。

【0009】

10

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態につき説明する。

【0010】

本発明に係る全固体高分子電池用電極は、電解質相として主に高分子とリチウム塩を含む全固体高分子電池用電極において、

酸化還元でリチウムイオンを吸蔵放出できる電極活物質微粒子と、バインダ高分子と、極性高分子と、リチウム塩とを含んでなることを特徴とするものであり、ミクロ構造的視点でみれば、前記バインダ高分子と極性高分子とが相分離（ミクロ相分離）した構造であるといえる。また、プロダクトバイプロセス的視点でみれば、バインダ高分子と、極性高分子と、リチウム塩と、必要に応じて熱重合開始剤とを含む溶液に、電極活物質微粒子を分散させたスラリーを支持体上に塗布後、加熱乾燥して得られてなるものといえる。すなわち、バインダ高分子と極性高分子とを一度溶液状態にして均一に混ぜた後、これを用いたスラリーを調製して、該スラリーを塗布後、加熱乾燥して溶媒を除くことにより得られてなる、（高分子同士は混ざることなく相分離した構造をした）全固体高分子電池用電極といえる。

20

【0011】

本発明では、固体高分子電解質を用いた全固体高分子電池用電極のサイクル耐久性向上のためには、充放電に伴い電池活物質が膨張収縮するため、活物質微粒子と高分子電解質間の密着性をよく保つことが肝心と考えられる。そこで、本発明者らは、バインダが活物質微粒子を結びつけて電極構造を維持し、その間を埋める高分子電解質がイオン伝導の機能を果たすと考えられるミクロ相分離コンセプトを適用したところ、実際に相分離が起こり、結果として電極のサイクル耐久性が格段に改善された。

30

【0012】

よって、本発明に用いられるバインダ高分子としては、原料段階でスラリー化できるように溶媒溶解性を有するものが適している。さらに、リチウムイオン伝導性は特に必要はなく、活物質微粒子と高分子電解質間の密着性をよく保つことのできる高分子材料が適している。詳しい作用機序が十分に解明されていないが、おそらくは、上記特性をもつバインダ高分子により、該バインダ高分子と活物質微粒子や高分子電解質（極性高分子）との界面がしっかりできているため、これらの界面を密着性よく安定に保つことができている（膨張収縮に対する追従性ないし応答性に優れている）ものと思われる。

40

【0013】

したがって、本発明に用いることのできるバインダ高分子としては、上記特性を有するものであれば特に制限されるべきものではなく、フッ化ビニリデン系高分子（ゴムを含む）（例えば、フッ化ビニリデン（P V D F）の単独重合体、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとペンタフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとクロロトリフルオロエチレンの共重合体など）、フルオロシリコン系高分子（ゴムを含む）、テトラフルオロエチレン - プロピレン系高分子（ゴムを含む）、フルオロホスファゼン系高分子（ゴムを含む）、テトラフルオロエチレン - パーフルオロビニルエーテル系高分子（ゴムを含む）などのフッ素系高分子（ゴムを含む）などゴムないしエラストマーを含む高分子材料などが挙げられるが、これらに制限されるべきもの

50

ではない。好ましくは、フッ化ビニリデンの繰り返し単位を主成分とする高分子である。かかる高分子は、耐熱性、耐候性、耐薬品性などの特性に優れ、また該高分子を用いることで、電池用電極のサイクル耐久性向上、及び反応性向上効果をより顕著に得ることができる。

【0014】

また、フッ化ビニリデンの繰り返し単位を主成分とする高分子は、ホモポリマーであってもよいし、例えば、上記したようなフッ化ビニリデン系（例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとペンタフルオロプロピレンの共重合体、フッ化ビニリデンとクロロトリフルオロエチレンの共重合体など）のような共重合体であってもよい。こうした共重合体を用いることで、溶媒への溶解性を高めることができ、また融点を下げることができるため、電極用原料スラリーを加熱乾燥する際に、温度条件を低めに設定できる。そのため、活物質や電解質用の材料に影響を与えるおそれのある高い温度で加熱乾燥しなくても、十分に溶解して有効にバインダ機能を発現させることができる。

10

【0015】

また、極性高分子としても、原料段階でスラリー化できるように溶媒溶解性を有するものが適している。さらに、リチウムイオン伝導性を有する高分子電解質用の高分子材料が適している。

【0016】

したがって、本発明に用いることのできる極性高分子としては、上記特性を有するものであれば特に制限されるべきものではなく、具体的には、ポリエーテル系高分子、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などの公知の高分子材料（高分子固体電解質用の高分子材料）を使用することができる。ただし、これらに限られるわけではない。好ましくは、イオン伝導性に優れてなる上記ポリエーテル系高分子を用いるのが望ましい。ポリエーテル系高分子としては、例えば、実施例で用いたような公知文献（J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1521.）の製造方法に従って合成したポリエーテル形のネットワーク高分子、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、これらの共重合体などが挙げられるが、これらに制限されるべきものではない。かかるポリエーテル系高分子を用いることにより、更に好ましくは上記フッ化ビニリデンの繰り返し単位を主成分とする高分子をバインダ高分子として併用することにより、電池用電極のサイクル耐久性向上、及び反応性向上効果をより顕著に得ることができる。また、極性高分子がポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）及びそれらの共重合体系高分子の場合、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などのリチウム塩をよく溶解し得る点で有利である。さらに、極性高分子が架橋性基を有する高分子材料であり、製造段階の加熱乾燥により架橋構造を形成してなるものである場合には、優れた機械的強度が発現でき、電極の高温での機械的安定性を付与できる点でより有利である。極性高分子材料として用いられる架橋性基を有するものとしては、分子内に架橋性の官能基（炭素-炭素二重結合など）を有するもの、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）及びそれらの共重合体系高分子で、分子内に架橋性の炭素-炭素の二重結合を持った高分子材料などが挙げられるが、これらに制限されるものではない。

20

30

40

【0017】

また、上記極性高分子と上記バインダ高分子の総量中のバインダ高分子の割合は、3～70質量%であることが望ましい。バインダ高分子の割合が3質量%未満の場合には、バインダ高分子を用いることによりもたらされる電池用電極のサイクル耐久性および反応性向上効果が出にくく、一方、70質量%を超える場合には、電極内部でのイオン移動が妨げられるので好ましくない。

【0018】

また、本発明の全固体高分子電池用電極に用いられる極性高分子及びバインダ高分子以外

50

の電極活物質微粒子、リチウム塩を含む他の構成成分に関しては、特に制限されるべきものではなく従来公知のものを用いることができる。以下、簡単に説明する。

【0019】

上記電極活物質微粒子としては、正極活物質微粒子及び負極活物質微粒子とに分けられる。

【0020】

このうち、正極活物質微粒子としては、通常の溶液系のリチウムイオン電池でも使用される、遷移金属とリチウムとの複合酸化物（リチウム - 遷移金属複合酸化物）を使用できる。具体的には、 LiCoO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物、 LiNiO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物、スピネル LiMn_2O_4 などの $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 系複合酸化物、 LiFeO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Fe}$ 系複合酸化物などが挙げられる。この他、 LiFePO_4 などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物； V_2O_5 、 MnO_2 、 TiS_2 、 MoS_2 、 MoO_3 などの遷移金属酸化物や硫化物； PbO_2 、 AgO 、 NiOOH などが挙げられる。

10

【0021】

正極活物質微粒子の粒径は、製法上、正極材料をスラリーないしペースト化して、スプレーコートなどにより塗布して製膜し得るものであればよいが、さらに電池の電極抵抗を低減するために、電解質が全固体電解質でない溶液系のリチウムイオン電池で一般に用いられる粒径よりも小さいものを使用するとよい。具体的には、正極活物質微粒子の平均粒径は、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度あればよい。

20

【0022】

負極活物質微粒子としては、通常の溶液系リチウムイオン電池で使用される負極活物質微粒子を用いることができる。ただし、本発明の全固体高分子電池用電極は、全固体高分子電池に用いられるため、高分子固体電解質での反応性を考慮すると、カーボン微粒子、金属酸化物微粒子またはリチウム - 金属複合酸化物微粒子が好ましい。特に好ましくは電池電圧が高くできるカーボン微粒子である。カーボン微粒子では、バインダ高分子がカーボン微粒子を固定する機能が非常に効果的に作用していると考えられる。そのため、該カーボン微粒子を負極へ適用することにより、電池用電極のサイクル耐久性の効果をより顕著に得られる点で有利である。なお、金属酸化物微粒子としては、遷移金属酸化物、特にチタン酸化物微粒子が好ましく、リチウム - 金属複合酸化物微粒子としては、リチウム - 遷移金属複合酸化物微粒子、特にリチウム - チタン複合酸化物微粒子が好ましい。

30

【0023】

上記リチウム塩は、イオン伝導性を高めるために添加されてなるものであり、具体的には、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0024】

また、上記に説明した以外の全固体高分子電池用電極に用いられ他の構成成分としては、例えば、電子伝導性を高めるために用いられる導電助材などを用いることができる。

40

【0025】

導電助材としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0026】

さらに、本発明の全固体高分子電池用電極は、前記全固体高分子電池用電極層内の空隙部に、更に極性高分子とリチウム塩が充填されている構造とするのが望ましい。なお、上記空隙部には、さらに高分子電解質に含まれる他の構成成分である導電助材なども充填されていてもよいことはいうまでもない。これは、上述した全固体高分子電池用電極を一段階で作製しようとする、電極内部に空隙部ができやすく、該空隙部ができることによって電極内でのイオンの移動が制約される。そこで、該空隙部をさらに極性の高分子電解質、

50

すなわち極性高分子及びリチウム塩等の高分子電解質で満たし（充填し）、電極内のイオン伝導性、イオン拡散性を向上させることにより、イオン分極を抑制して、電池の充放電特性、特に充放電反応性を向上する。これにより、サイクル耐久性の向上（表１の実施例１と実施例５を対比参照のこと。）と、同時に電極内でのイオン移動性が改善されて、反応性も向上することができる（実施例１に比して実施例５の初期容量は１０％向上する。）。ただし、作製条件によっては、一段階で作製しても空隙ができない、又はできても僅かに抑えることもできるため、特に該空隙部を充填しなくてもよいといえる。また、空隙部ができていても従来の全固体高分子電池用電極に比べれば、極めて優れたサイクル耐久性を奏することになりはしない（表１の実施例１～４と比較例１を対比参照のこと。なお、実施例１と比較例１の初期容量は略同等であり、反応性はいずれもよい。）。なお、全固体高分子電池用電極を一段階で作製するには、例えば、後述するように、バインダ高分子と、極性高分子と、リチウム塩と、必要に応じて熱重合開始剤とを含む溶液に、電極活物質微粒子を分散させたスラリーを支持体上に塗布後、空隙部に充填されてなる極性高分子、リチウム塩などは、全固体高分子電池用電極の高分子電解質相を構成する成分と同じものが利用できるため、ここでの説明は省略する。

10

【００２７】

また、全固体高分子電池用電極における、電極活物質微粒子（正極活物質微粒子ないし負極活物質微粒子）、バインダ高分子、極性高分子、リチウム塩の配合量、さらには空隙部の充填に用いられる極性高分子、リチウム塩の配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すればよく、特に制限されるべきものではない。例えば、全固体高分子電池用電極（全固体高分子電池用正極ないし負極）内における高分子固体電解質（極性高分子とリチウム塩）の配合量が少なすぎると、電極層内でのイオン伝導抵抗やイオン拡散抵抗が大きくなり、電池性能が低下してしまう。一方、電極層内における高分子固体電解質（極性高分子とリチウム塩、更には導電助材）の配合量が多すぎると、電池のエネルギー密度が低下してしまう。従って、これらの要因を考慮して、それぞれの目的に合致した電極活物質微粒子、極性高分子、リチウム塩、更には導電助材などの配合量を決定すればよい。ただし、極性高分子とバインダ高分子の総量中のバインダ高分子割合に関しては上記に規定した範囲が望ましい。

20

【００２８】

本発明の全固体高分子電池用電極の厚さは、特に限定するものではなく、配合量について述べたように、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。一般的な全固体高分子電池用電極の厚さは、全固体高分子電池用正極及び負極のいずれも、１０～５００μｍ程度であればよい。

30

【００２９】

また、本発明の全固体高分子電池用電極は、バインダ高分子と、極性高分子と、リチウム塩と、必要に応じて熱重合開始剤とを含む溶液に、電極活物質微粒子を分散させたスラリーを支持体上に塗布後、加熱乾燥して得られてなるものといえる。さらに、全固体高分子電池用電極層内の空隙部に、極性高分子とリチウム塩の溶液を電極表面に塗布後、浸透させて加熱乾燥することにより更に極性高分子とリチウム塩を充填してなるものといえる。これらは、いわば、プロダクトパイププロセス的に規定したものであるため、これらの要件については、以下の製造方法において説明する。

40

【００３０】

本発明の全固体高分子電池用電極の製造方法は、バインダ高分子と、極性高分子と、リチウム塩と、必要に応じて熱重合開始剤とを含む溶液に、電極活物質微粒子を分散させたスラリー（電極用スラリー）を支持体上に塗布後、加熱乾燥することを特徴とするものである。なお、上記溶液またはスラリーには、本発明の全固体高分子電池用電極に使用可能な他の添加剤、例えば、導電助材などが含まれていてもよい。

【００３１】

本発明の製造方法では、バインダ高分子と極性高分子を一度溶液状態にして、これを用いた電極用スラリーを調製して、それを用いて支持体上に塗布後、加熱乾燥することで、本

50

発明でいうところの、バインダ高分子と極性高分子が相分離した構造をした電解質相を有する全固体高分子電池用電極を得ることができるものである。これは、いわば一段階で目的とする全固体高分子電池用電極を作製する方法ともいえる。

【0032】

上記製造方法に用いられるバインダ高分子、極性高分子、リチウム塩、さらに導電助材に関しては、全固体高分子電池用電極で説明した通りであるので、ここでの説明は省略する。

【0033】

また、必要に応じて添加することのできる熱重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリルが挙げられる。該熱重合開始剤量は、バイポーラ電池の目的等に応じて調節すればよく、通常用いられる量を添加すればよい。

【0034】

NMPなどの溶媒（スラリー粘度調整溶媒）も、電極用スラリーの種類に応じて選択すればよく、その添加量は、スラリーが塗布に適した粘度になるように適宜適量を加えて調整すればよく、特に制限されるべきものではない。

【0035】

また、上記電極用スラリーを塗布する支持体は、使用する電池の製造方法に応じて、集電体や電解質層などに直接電極を形成する場合には、該集電体や電解質層が当該支持体に相当する。また、必要があれば、適当な樹脂フィルムなどを支持体に用いてもよいが、その場合には、製造過程で電極などに積層後に剥離除去する必要上、離型性を有するものが望ましい。他にも耐薬品性、耐熱性など、支持体に求められる特性を有するものであれば、いかなる材料でも利用可能である。

【0036】

また、上記電極用スラリーを塗布する方法としては、特に制限されるべきものではなく、例えば、コーターなどで塗布してもよいし、スプレー法でコーティングしてもよいなど、従来公知の各種塗布方法を適用することができる。

【0037】

また、該塗布後、加熱乾燥して、含まれる溶媒を除去する。それと同時に、架橋反応を進行させて、高分子固体電解質の機械的強度を高める。これにより、全固体高分子電池用電極が完成する。加熱乾燥による固化は真空乾燥機などを用いることができる。加熱乾燥による固化の条件は塗布された電極用スラリーに応じて決定され、一義的に規定できないが、好ましくは90～110℃で1～10時間である。ただし、かかる加熱乾燥条件に制限されるべきものではなく、使用した溶媒を除去して所望の相分離構造の高分子相を有する電極を形成できればよい。

【0038】

さらに、本発明の製造方法では、得られた全固体高分子電池用電極層内の空隙部に、更に極性高分子とリチウム塩を充填する方法として、極性高分子とリチウム塩の溶液を電極表面に塗布後、浸透させて加熱乾燥による固化を実施してもよい。これにより、電極層内のイオン移動性を制約する空隙部を高分子電解質（極性高分子とリチウム塩）で充填することができる。その結果、電極の反応性をより一層向上することができる。

【0039】

ここで、充填に用いられる材料は、極性高分子とリチウム塩ほか、先の全固体高分子電池用電極の製造方法で説明したと同様に、さらに熱重合開始剤などの添加剤および溶媒などを用いることができる。これらについては、先の全固体高分子電池用電極の製造方法で説明したと同様なもの（種類など）であるか、または同様にして決定できる（配合量など）ので、ここでの説明は省略する。

【0040】

また、電極表面とは、上記電極用スラリーを加熱乾燥して得られた全固体高分子電池用電極の表面である。塗布する際には、該電極表面の片面にのみ充電材料を塗布してもよいし、両面に塗布してもよい。さらに充電材料の溶液中に電極を浸漬してもよいなど特に制限

10

20

30

40

50

されるものではない。塗布方法に関しても、特に制限されるものではない。

【0041】

塗布後に浸透させる方法としては、特に制限されるべきものではなく、単に所定時間放置してもよいし、減圧吸引、加圧注入など従来公知の方法を適用することができる。

【0042】

また、浸透させた後、加熱乾燥して、含まれる溶媒を除去することで固化させても良い。それと同時に、架橋反応を進行させて、高分子固体電解質の機械的強度を高める。これにより、全固体高分子電池用電極が完成する。加熱乾燥は真空乾燥機などを用いることができる。加熱乾燥による固化の条件は塗布された電極用スラリーに応じて決定され、一義的に規定できない。ただし、上記加熱乾燥条件に制限されるべきものではない。例えば、空隙部が残らないように、穏やかに溶媒を除去するのが望ましいことから、実施例5で行ったように、加熱しながら減圧にしてもよい。

【0043】

次に、本発明の全固体高分子電池は、上述した本発明の全固体高分子電池用電極を用いてなることを特徴とするものである。本発明の全固体高分子電池用電極を用いれば、サイクル耐久性、さらには反応性のよい全固体高分子電池を構成できる。さらに、本発明のバイポーラ電池は、上述した本発明の全固体高分子電池用電極を用いてなることを特徴とするものである。本発明の全固体高分子電池用電極を用いれば、サイクル耐久性のよい全固体バイポーラ電池を構成できる。その結果、自動車へ適用できるサイクル耐久性のよいコンバクト電池としてのバイポーラ電池を提供できるものである。全固体高分子電池は、電池の電解質の種類で分類した場合に、該電解質に全固体高分子電解質を用いてなるものをいい、バイポーラ電池に限られない。一方、本発明のバイポーラ電池は、全固体高分子電池用電極を採用した電池であることから、電解質に全固体高分子電解質を用いてなる全固体バイポーラ電池である。以下、本発明の全固体高分子電池の好適な態様の1つである全固体バイポーラ電池につき簡単に説明するが、これらに制限されるものではない。

【0044】

図1～4に本発明に係る全固体高分子電池の好適な態様の1つである全固体バイポーラ電池（以下、単にバイポーラ電池ともいう）の基本構成の概略を図面を用いて簡単に説明する。このうち、図1には、バイポーラ電池を構成するバイポーラ電極の構造を模式的に表わした概略断面図を示し、図2には、バイポーラ電池を構成する単電池層の構造を模式的に表わした概略断面図を示し、図3には、バイポーラ電池の全体構造を模式的に表わした概略断面図を示し、図4には、バイポーラ電池内に複数積層された単電池層が直列に接続されてなることを（記号化して）概念的に表わした概略図を示す。

【0045】

図1～4に示したように、1枚の集電体1の片面に本発明の全固体高分子電池用正極層（以下、単に正極層ともいう）2を設け、もう一方の面に本発明の全固体高分子電池用負極層（以下、単に負極層ともいう）3を設けたバイポーラ電極5（図1を参照のこと）を、全固体高分子電解質層（以下、単に電解質層ともいう）4を挟み隣合うバイポーラ電極5の電極層2、3が対向するようになっている（図2を参照のこと。）。すなわち、バイポーラ電池11では、集電体1の片方の面上に正極層2を有し、他方の面上に負極層3を有するバイポーラ電極（電極層）5を、電解質層4を介して複数枚積層した構造の電極積層体（バイポーラ電池本体）7からなるものである。最上層と最下層の電極5a、5bは、バイポーラ電極構造ではなく集電体1（または端子板）に必要な片面のみの電極層（正極層2または負極層3）を形成した構造となっている（図3を参照のこと。）。

【0046】

また、こうしたバイポーラ電極5等を複数枚積層した電極積層体7の最上層と最下層の電極5a、5bは、バイポーラ電極構造でなくてもよく、集電体1（または端子板）に必要な片面のみの電極層（正極層2または負極層3）を配置した構造としてもよい（図3参照のこと）。また、バイポーラ電池11では、上下両端の集電体1にそれぞれ正極および負極リード8、9が接合されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 7 】

バイポーラ電極の積層回数は、所望する電圧に応じて調節する。シート状電池の厚みを極力薄くしても十分な出力が確保できるのであれば、バイポーラ電極の積層回数を少なくしてもよい。

【 0 0 4 8 】

また、本発明のバイポーラ電池 1 1 では、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電極積層体 7 部分を電池外装材（外装パッケージ）1 0 に減圧封入し、電極リード 8、9 を電池外装材（外装パッケージ）1 0 の外部に取り出した構造とするのがよい（図 3、4 参照のこと）。軽量化の観点からは、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅などの金属（合金を含む）をポリプロピレンフィルム等の絶縁体で被覆したアルミラミネートパックなどの高分子 - 金属複合ラミネートフィルムなど、従来公知の電池外装材を用いて、その周辺部の一部または全部を熱融着にて接合することにより、電極積層体 7 を収納し減圧封入（密封）し、電極リード 8、9 を電池外装材 1 0 の外部に取り出した構成とするのが好ましい。このバイポーラ電池 1 1 の基本構成は、図 4 に示すように、複数積層した単電池層（単セル）6 が直列に接続された構成ともいえるものである。なお、本発明のバイポーラ電池は、リチウムイオンの移動によって充放電が媒介される全固体バイポーラリチウムイオン二次電池に好適に用いられる。ただし、電池特性の向上等の効果が得られるのであれば、他の種類の電池に適用することを妨げるものではない。

10

【 0 0 4 9 】

次に、本発明のバイポーラ電池の構成要素ごとに簡単に説明するが、本発明がこれらに何

20

【 0 0 5 0 】

〔 集電体 〕

本発明で用いることのできる集電体としては、特に制限されるものではなく、従来公知のものを利用することができ、例えば、アルミニウム箔、ステンレス箔、ニッケルとアルミニウムのクラッド材、銅とアルミニウムのクラッド材、あるいはこれらの金属の組み合わせのめっき材などが好ましく使える。また、金属表面に、アルミニウムを被覆させた集電体であってもよい。また、場合によっては、2 つ以上の金属箔を張り合わせた集電体を用いてもよい。耐蝕性、作り易さ、経済性などの観点からは、アルミニウム箔を集電体として用いることが好ましい。

30

【 0 0 5 1 】

集電体の厚さは、特に限定されないが、通常は 1 ~ 1 0 0 μ m 程度である。

【 0 0 5 2 】

〔 正極層および負極層 〕

正極層および負極層のいずれも、本発明の全固体高分子電池用電極を採用することができるものであり、かかる全固体高分子電池用正極層および負極層に関しては、既に詳細に説明したとおりであるが、本発明の電池では、正極層および負極層のいずれか一方に、本発明の全固体高分子電池用電極を採用し、他方は、従来公知の電極と組み合わせても十分に本発明の効果を達成することができるものである（例えば、実施例 1 ~ 5 では、負極層にのみ本発明の全固体高分子電池用電極を採用し、正極にはリチウム金属を用いたが、十分な効果が得られている点を参照のこと）。したがって、以下、一方に本発明の全固体高分子電池用電極を用いた場合の相手側となる電極層につき簡単に説明する。

40

【 0 0 5 3 】

〔（全固体高分子電池用電極でない）正極層〕

正極層は、正極活物質微粒子、高分子固体電解質を含む。この他にも、イオン伝導性を高めるためにリチウム塩、電子伝導性を高めるために導電助材などが含まれ得る。

【 0 0 5 4 】

正極活物質微粒子としては、溶液系のリチウムイオン電池でも使用される、遷移金属とリチウムとの複合酸化物を使用できる。具体的には、 LiCoO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物、 LiNiO_2 などの $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物、スピネル LiMn_2O_4 などの Li

50

i・Mn系複合酸化物、LiFeO₂などのLi・Fe系複合酸化物などが挙げられる。その他、LiFePO₄などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物；V₂O₅、MnO₂、TiS₂、MoS₂、MoO₃などの遷移金属酸化物や硫化物；PbO₂、AgO、NiOOHなどが挙げられる。

【0055】

正極活物質微粒子の粒径は、バイポーラ電池の電極抵抗を低減するために、電解質が固体でない溶液タイプのリチウムイオン電池で用いられる一般に用いられる粒径よりも小さいものを使用するとよい。

【0056】

高分子固体電解質は、イオン伝導性を有する高分子であれば、特に限定されるものではない。イオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、これらの共重合体などが挙げられる。かようなポリアルキレンオキシド系高分子は、LiBF₄、LiPF₆、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂などのリチウム塩をよく溶解しうる。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。本発明において高分子固体電解質は、正極活物質層または負極活物質層の少なくとも一方に含まれる。ただし、バイポーラ電池の電池特性をより向上させるためには、双方に含まれることが好適である。

10

【0057】

リチウム塩としては、LiBF₄、LiPF₆、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

20

【0058】

導電助材としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0059】

正極活物質層における、正極活物質、高分子固体電解質、リチウム塩、導電助材の配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。例えば、活物質層内における高分子固体電解質の配合量が少なすぎると、活物質層内でのイオン伝導抵抗やイオン拡散抵抗が大きくなり、電池性能が低下してしまう。一方、活物質層内における高分子固体電解質の配合量が多すぎると、電池のエネルギー密度が低下してしまう。従って、これらの要因を考慮して、目的に合致した高分子固体電解質量を決定する。

30

【0060】

ここで現状レベルの高分子固体電解質（イオン伝導度：10⁻⁵～10⁻⁴ S/cm）を用いて電池反応性を優先するバイポーラ電池を製造する場合について、具体的に考えてみる。かような特徴を有するバイポーラ電池を得るには、導電助材を多めにしたり活物質のかさ密度を下げたりして、活物質粒子間の電子伝導抵抗を低めに保つ。同時に空隙部を増やし、該空隙部に高分子固体電解質を充填する。かような処理によって高分子固体電解質の割合を高めるとよい。

【0061】

正極層の厚さは、特に限定するものではなく、配合量について述べたように、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。一般的な正極層の厚さは10～500 μm程度である。

40

【0062】

〔（全固体高分子電池用電極でない）負極層〕

負極層は、負極活物質微粒子、高分子固体電解質を含む。この他にも、イオン伝導性を高めるためにリチウム塩、電子伝導性を高めるために導電助材などが含まれ得る。負極活物質微粒子の種類以外は、基本的に「正極質」の項で記載した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

【0063】

50

負極活物質微粒子としては、溶液系のリチウムイオン電池でも使用される負極活物質微粒子を用いることができる。ただし、本発明のバイポーラ電池は高分子固体電解質が用いられるため、高分子固体電解質での反応性を考慮すると、金属酸化物または金属とリチウムとの複合酸化物が好ましい。より好ましくは、負極活物質微粒子は、遷移金属酸化物または遷移金属とリチウムとの複合酸化物である。さらに好ましくは、負極活物質微粒子は、チタン酸化物またはチタンとリチウムとの複合酸化物である。

【0064】

〔高分子固体電解質層〕

イオン伝導性を有する高分子から構成される層であり、イオン伝導性を示すのであれば材料は限定されない。高分子固体電解質としては、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、これらの共重合体のような公知の高分子固体電解質が挙げられる。高分子固体電解質層中には、イオン伝導性を確保するためにリチウム塩が含まれる。リチウム塩としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。PEO、PPOのようなポリアルキレンオキシド系高分子は、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ などのリチウム塩をよく溶解しうる。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。

10

【0065】

高分子固体電解質は、高分子固体電解質層、正極層、負極層に含まれ得るが、同一の高分子固体電解質を使用してもよく、層によって異なる高分子固体電解質を用いてもよい。

20

【0066】

高分子固体電解質層の厚さは、特に限定するものではない。しかしながら、コンパクトなバイポーラ電池を得るためには、電解質層としての機能が確保できる範囲で極力薄くすることが好ましい。

【0067】

ところで、現在好ましく使用される高分子固体電解質用の高分子は、PEO、PPOのようなポリエーテル系高分子である。このため、高温条件下における正極側での耐酸化性が弱い。従って、溶液系のリチウムイオン電池で一般に使用される、酸化還元電位の高い正極剤を使用する場合には、負極の容量が、高分子固体電解質層を介して対向する正極の容量より少ないことが好ましい。負極の容量が対向する正極の容量より少ないと、充電末期に正極電位が上がり過ぎることを防止できる。なお、正極および負極の容量は、正極および負極を製造する際の理論容量として、製造条件から求めることができる。完成品の容量を測定装置で直接測定してもよい。

30

【0068】

ただし、負極の容量を対向する正極の容量と比べて少ないと、負極電位が下がりすぎて電池の耐久性が損なわれる恐れがあるので充放電電圧に注意する必要がある。例えば、一のセル（単電池層）の平均充電電圧を使用する正極活物質の酸化還元電位に対して適切な値に設定して、耐久性が低下しないように注意する。

【0069】

40

〔絶縁層〕

絶縁層は、集電体同士が接触したり、電解液が漏れ出したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こるのを防止する目的で、各電極の周囲に形成されてなるものである。

【0070】

該絶縁層としては、絶縁性、電解液の漏出や外部からの水分の透湿に対するシール性（密封性）、電池動作温度下での耐熱性を有するものであればよく、例えば、エポキシ樹脂、ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレンなどが使用できるが、耐蝕性、耐薬品性、作り易さ（製膜性）、経済性などの観点からは、エポキシ樹脂が好ましい。

【0071】

50

〔正極および負極端子板〕

正極および負極端子板は、必要に応じて使用すればよい。用いる場合には、端子としての機能を有するほか、薄型化の観点からは極力薄い方がよいが、積層されてなる電極、電解質および集電体はいずれも機械的強度が弱いので、これらを両側から挟み支持するだけの強度を持たせることが望ましい。さらに、端子部での内部抵抗を抑える観点から、正極および負極端子板の厚さは、通常 0.1 ~ 2 mm 程度が望ましいといえる。

【0072】

正極および負極端子板の材質は、通常リチウムイオン電池で用いられる材質を用いることができる。例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金などを利用することができる。耐蝕性、作り易さ、経済性などの観点からは、アルミニウムを用いることが好ましい。

10

【0073】

正極端子板と負極端子板との材質は、同一の材質を用いてもよいし、異なる材質のものを用いてもよい。さらに、これら正極および負極端子板は、材質の異なるものを多層に積層したものであってもよい。

【0074】

正極および負極端子板は、集電体と同じサイズであればよい。

【0075】

〔正極および負極リード〕

正極および負極リードに関しては、通常リチウムイオン電池で用いられる公知のリードを用いることができる。なお、電池外装材（電池ケース）から取り出された部分は、自動車の熱源との距離がないことから、これらに接触して漏電したりして自動車部品（特に電子機器）に影響を与えないように、耐熱絶縁性の熱収縮チューブなどにより被覆しておくのが好ましい。

20

【0076】

〔電池外装材（電池ケース）〕

バイポーラ電池は、外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、バイポーラ電池本体である電池積層体全体を電池外装材ないし電池ケース（図示せず）に収容するとよい。軽量化の観点からは、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅などの金属（合金を含む）をポリプロピレンフィルム等の絶縁体で被覆した高分子-金属複合ラミネートフィルムやアルミラミネートパックなど、従来公知の電池外装材を用いて、その周辺部の一部または全部を熱融着にて接合することにより、電池積層体を収納し密封した構成とするのが好ましい。この場合、上記正極および負極リードは、上記熱融着部に挟まれて上記電池外装材の外部に露出される構造とすればよい。また、熱伝導性に優れた高分子-金属複合ラミネートフィルムやアルミラミネートパックなどを用いることが、自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を電池動作温度まですばやく加熱することができる点で好ましい。

30

【0077】

次に、本発明のバイポーラ電池は、上述のように各種特性を有し、特に、コンパクトな電池である。このため、エネルギー密度および出力密度に関して、とりわけ厳しい要求がなされる車両用電源として好適である。また、高分子固体電解質は、イオン伝導度がゲル電解質よりも低いという欠点があるが、車両に用いる場合にはバイポーラ電池の周囲環境をある程度の高温度に保持することができる。この観点からも、本発明のバイポーラ電池は車両（例えば、電気自動車やハイブリッド電気自動車などの大容量電源を必要とする車両）に用いることが好適であるといえる。

40

【0078】

本発明のバイポーラ電池の製造方法としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知の各種の方法を適宜利用することができる。以下に、簡単に説明する。

【0079】

ただし、既に全固体高分子電池用電極（正極および負極）層の製造方法に関しては、既に

50

詳細に説明したとおりであるので、以下には、電極の一方に本発明の全固体高分子電池用電極を用いた場合の相手側となる電極層の製造方法につき簡単に説明する。

【0080】

(1) (全固体高分子電池用電極でない) 正極用組成物の塗布

まず、集電体を準備する。正極用組成物は通常はスラリー(正極用スラリー)として得られ、集電体の一方の面に塗布される。

【0081】

正極用スラリーは、高分子固体電解質の原料、正極活物質微粒子、およびリチウム塩を含む溶液である。他成分として、導電助材、重合開始剤が任意で含まれる。高分子固体電解質の原料は、PEO、PPO、これらの共重合体などが挙げられ、分子内に架橋性の官能基(炭素-炭素二重結合など)を有することが好ましい。この架橋性の官能基を用いて高分子固体電解質を架橋することによって、機械的強度が向上する。正極活物質、リチウム塩、導電助材に関しては、前述した化合物を用いることができる。重合開始剤は、重合させる化合物に応じて選択する必要がある。例えば、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルが挙げられる。NMPなどの溶媒は、正極用スラリーの種類に応じて選択する。正極活物質微粒子、リチウム塩、導電助材の添加量は、バイポーラ電池の目的等に応じて調節すればよく、通常用いられる量を添加すればよい。重合開始剤の添加量は、高分子原料に含まれる架橋性官能基の数に応じて決定される。通常は高分子原料に対して0.01~1質量%程度である。

10

【0082】

(2) 正極層の形成

正極用スラリーが塗布された集電体を加熱乾燥して、含まれる溶媒を除去する。それと同時に、架橋反応を進行させて、高分子固体電解質の機械的強度を高める。加熱乾燥は真空乾燥機などを用いることができる。加熱乾燥の条件は塗布された正極活物質層用組成物に応じて決定される。

20

【0083】

(3) 負極用組成物の塗布

正極層が塗布された面と反対側の面に、高分子固体電解質の原料、負極活物質微粒子、およびリチウム塩を含む負極用組成物(負極用スラリー)を塗布する。

【0084】

負極用スラリーは、高分子固体電解質の原料、負極活物質微粒子、およびリチウム塩を含む溶液である。他成分として、導電助材、重合開始剤が任意で含まれる。使用される原料や添加量については、「(1) 正極用組成物の塗布」の項での説明と同様であるため、ここでは説明を省略する。

30

【0085】

(4) 負極層の形成

負極用スラリーが塗布された集電体を加熱乾燥して、含まれる溶媒を除去する。それと同時に、架橋反応を進行させて、高分子固体電解質の機械的強度を高める。この作業により、バイポーラ電極が完成する。加熱乾燥は真空乾燥機などを用いることができる。加熱乾燥の条件は塗布された負極用スラリーに応じて決定される。

40

【0086】

(5) バイポーラ電極と高分子固体電解質層との積層

別途、電極間に積層される高分子固体電解質層を準備する。高分子固体電解質層は、高分子固体電解質の原料高分子、リチウム塩をNMPのような溶媒に溶解させて調製したスラリーを硬化させることによって製造される。高分子固体電解質の厚さはスペーサーを用いて制御できる。光重合開始剤を用いる場合には、光透過性のギャップに流し込み、紫外線を照射して架橋反応を進行させて製膜するとよい。ただし、この方法に限定されないことは勿論である。重合開始剤の種類に応じて、放射線重合、電子線重合、熱重合などを使いわけるとよい。用いる高分子固体電解質、リチウム塩、配合量などについては、前述した通りであるため、ここでは説明を省略する。

50

【0087】

以上のように作製したバイポーラ電極と高分子固体電解質層とを高真空下で十分加熱乾燥してから、それぞれを適当なサイズに複数個切りだす。高分子固体電解質層の幅を若干小さくすることが多い。切りだされたバイポーラ電極と高分子固体電解質とを所定数張り合わせて、積層電池を作製する。積層数は、バイポーラ電池に求める電池特性を考慮して決定される。高分子固体電解質層が一面または両面に形成されたバイポーラ電極を、直接張り合わせてもよい。最外層の高分子固体電解質上には、それぞれ電極を配置する。正極側の最外層には、集電体上に正極集電体層のみを形成した電極を配置する。負極側の最外層には、集電体上に負極集電体層のみを形成した電極を配置する。バイポーラ電極と高分子固体電解質とを積層させてバイポーラ電池を得る段階は、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、アルゴン雰囲気下や窒素雰囲気下でバイポーラ電池を作製するとよい。

10

【0088】

バイポーラ電池は、外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、電池ケースに収容してもよい。電池ケースの材質は、内面がポリプロピレンフィルム等の絶縁体で被覆された金属（アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅など）が好適である。

【0089】

【実施例】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例に限定されるものではない。

【0090】

実施例1～5および比較例1

以下、本発明の実施例と比較例を説明する。

20

【0091】

高分子電解質としては、文献の方法に従って合成したポリエーテル形のネットワーク高分子原料（下記表1中、PELとして表記する）を用い（J. Electrochem. Soc., 145 (1998) 1521.）、リチウム塩としては、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ （以後、これをBETIと略する。）を用いた。

【0092】

（1）高分子電解質（層）膜の作製

まず、高分子電解質膜の作製は、次のように行った。上記の高分子原料を53質量%、リチウム塩としてBETIを26質量%、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタールを高分子原料の0.1質量%加えて、溶媒としてドライアセトニトリル用いて溶液を調製したあとアセトニトリルを真空蒸留で除いた。テフロン（登録商標）スプレーを用いて厚さを規定し、ガラス基板間にこの粘性の高い溶液を満たし、紫外線を20分間照射して光重合（架橋）した。膜を取り出して、真空容器に入れて90℃にて12時間高真空下で加熱乾燥して残留水分と溶媒を除いた。

30

【0093】

（2）カーボン電極の作製

カーボン電極の作製は、次のように行った。カーボン微粉末として、平均粒子系3μmの黒鉛を用いた。この電極活物質の質量%と、上記の高分子原料（極性高分子）とバインダ高分子のPVDfの総量質量%が同じとなるようにして、これにBETIをエーテル酸素原子数とリチウム原子の比が16：1になるようにして、これに熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを高分子総量の0.1質量%加え、これに溶媒としてNMP（N-メチル-2-ピロリドン）を加えて十分に攪拌してスラリーを調製し、ニッケル箔上にコーターで塗布して、真空乾燥機にて90℃で2時間以上加熱乾燥してカーボン電極を作製した。

40

【0094】

ここでは、上記のポリエーテルとPVDfの重量比を下記表1に示すように、各実施例および比較例ごとに種々変えてカーボン負極の電極を作製した。電極層の厚さは約20μmであった。なおPVDfはあらかじめNMPに溶解させてあるものを用いた。

50

【 0 0 9 5 】

(3) 耐久評価用の電池の作製およびこれを用いた耐久評価

耐久評価用の電池は、上記のニッケル箔集電体上のカーボン負極を $\phi = 15 \text{ mm}$ で打ち抜き、それを 90 にて半日程度高真空乾燥して、アルゴン雰囲気グローブボックス内で、対極にリチウム金属を用いて、上記で作製した厚さ約 $100 \mu\text{m}$ の高分子電解質膜をはさんでコインセルを作製し、充放電試験を実施した。充放電条件は、カーボン負極の充電上限電圧をリチウム極に対して 5 mV として、定電流 (0.2 C)、定電圧 (5 mV)) 充電を合計 10 時間とした。10 分間の休止時間をおいて、 0.1 C の定電流放電を電池電圧が 3 V になるまで行いそのときの電気量を放電電気量 (mAh) とした。結果を表 1 に示す。

10

【 0 0 9 6 】

リチウム電極の方は、カーボン電極に対して容量は十分過剰な条件で、なおかつ充放電で反応抵抗は多少増加しても、この場合の電池の反応電気量には大きく影響はしない。したがって、ここで作製した電池の反応電気量は、主にカーボン電極の状態によって決まる。

【 0 0 9 7 】

実施例 1 ~ 4 では、下記表 1 に示したように、PVDF と上記のポリエーテルの総重量に対する PVDF の量をそれぞれ、50、25、12、5 % と変えてカーボン電極を作製して、コイン電池を組んで充放電サイクル評価を行った。なお、比較例 1 では、PVDF を加えないでカーボン電極を作製して、コインセルを作製して充放電サイクル評価を行った。得られた結果を、20 サイクル目の放電 (リチウムイオン放出プロセス) 容量を初期の放電容量で除した値を表 1 にまとめた。

20

【 0 0 9 8 】

次に、実施例 5 として、実施例 1 のカーボン電極の空隙部を次のようにして充填した。BEIT と上記の高分子原料とを含む NMP 溶液を調製し、これに熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを高分子原料の 0.1 質量 % 溶かした。この溶液をアプリケーションで先に作製したカーボン電極に少量塗布して 30 分間放置して、真空乾燥機に入れて加熱しながら減圧にした。100 にて合計 3 時間加熱乾燥した。塗布した高分子原料が架橋して固まっているのを確認した。この電極について、実施例 1 と同様にして電池を作り、充放電耐久評価を行った。得られた結果を、表 1 に加えた。この電極の初期放電容量は、実施例 1 の場合のよれよりも約 10 % 多かった。

30

【 0 0 9 9 】

【 表 1 】

黒鉛負極のサイクル耐久結果

電池	構成 (負極／電解質／正極)	PVDF/(PVDF +ポリエーテル)	20 サイクル目の 放電容量/初期容量
実施例 1	黒鉛(ハインダー複合系)/PEL/Li メタル	50%	95%
実施例 2	黒鉛(ハインダー複合系)/PEL/Li メタル	25%	90%
実施例 3	黒鉛(ハインダー複合系)/PEL/Li メタル	12%	89%
実施例 4	黒鉛(ハインダー複合系)/PEL/Li メタル	5%	85%
実施例 5	黒鉛(ハインダー複合系)/PEL/Li メタル	50%	96%
比較例 1	黒鉛(単純ポリマー系)/PEL/Li メタル	0%	20%

40

【 0 1 0 0 】

以上の結果から、次のことがわかる。まず、表 1 の結果から、本発明によるカーボン電極

50

のサイクル耐久性は、比較例での単一極性高分子を用いた電極に対して格段に改良されていることがわかる。また、電極の空隙部を充填することにより、反応性を向上できることが示された。

【 0 1 0 1 】

また、実施例 1 と比較例 1 の製造後で初期充放電前のカーボン電極表面の高分子相の S E M 写真を撮影した結果を図 5、6 に示す。図 6 の比較例 1 の高分子相を構成するポリエーテルのみの単純ポリマー系では、一様な（均一な）表面性状の様子が観察された。このことは、ポリエーテルのみの単純ポリマー系では相分離する対象が存在しないため、相分離した構造ができず均一相（単一相）による高分子相が形成されていることがわかる。一方、図 5 では、実施例 1 の高分子相を構成する P V D F とポリエーテルのバインダ複合系では、一様でない（不均一な）の表面性状の様子が観察された。このことは、P V D F とポリエーテルのバインダ複合系では、高分子同士は混ざって均一化してしまうことなく、高分子同士が相分離した構造となっているため不均一相（ミクロ相分離相）による高分子相が形成されていることがわかる。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のバイポーラ電池を構成するバイポーラ電極の基本構造を模式的に表わした断面概略図である。

【図 2】本発明のバイポーラ電池を構成する単電池層（単セル）の基本構造を模式的に表わした断面概略図である。

【図 3】本発明のバイポーラ電池の基本構造を模式的に表わした断面概略図である。

20

【図 4】本発明のバイポーラ電池の基本構成を模式的に表わしてなる概略図である。

【図 5】実施例 1 のカーボン電極表面の高分子相の S E M 写真である。

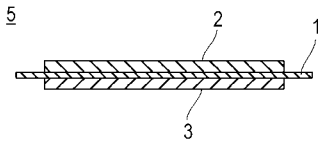
【図 6】比較例 1 のカーボン電極表面の高分子相の S E M 写真である。

【符号の説明】

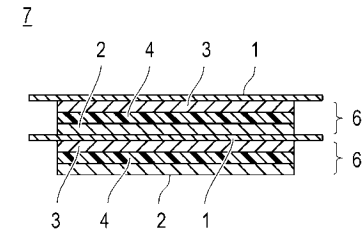
- 1 ... 集電体、
- 2 ... 正極層、
- 3 ... 負極層、
- 4 ... 電解質層、
- 5 ... バイポーラ電極、
- 5 a ... 集電体の必要な片面のみに正極層を配置した電極、
- 5 b ... 集電体の必要な片面のみに負極層を配置した電極、
- 6 ... 単電池層（単セル）、
- 7 ... 電極積層体、
- 8 ... 正極リード、
- 9 ... 負極リード、
- 10 ... 電池外装材、
- 11 ... バイポーラ電池。

30

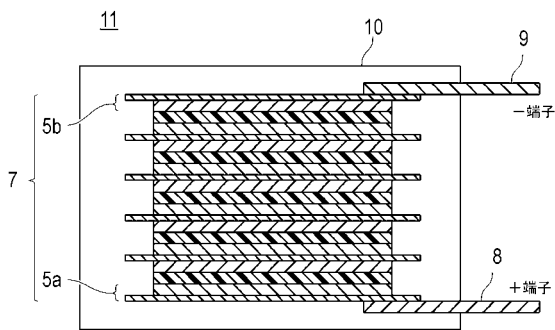
【図 1】



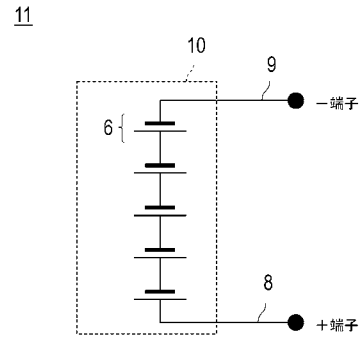
【図 2】



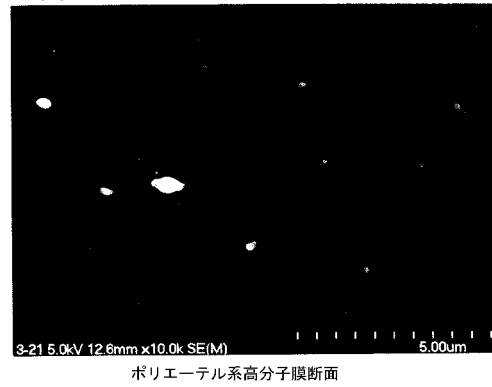
【図 3】



【図 4】



【図 5】



ポリエーテル系高分子膜断面

【図 6】



PVDF／ポリエーテル系高分子膜断面

フロントページの続き

(72)発明者 大澤 康彦

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内

(72)発明者 久光 泰成

神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社内

F ターム(参考) 5H029 AJ05 AK03 AL06 AM07 AM16 BJ17 CJ02 CJ22 EJ03 EJ12
HJ01
5H050 AA07 BA18 CA08 CB07 DA11 EA11 EA23 FA03 GA02 GA22
HA01