

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3632063号

(P3632063)

(45) 発行日 平成17年3月23日(2005.3.23)

(24) 登録日 平成17年1月7日(2005.1.7)

(51) Int. Cl.⁷

F I

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

B

H O 1 M 2/02

H O 1 M 2/02

K

H O 1 M 4/02

H O 1 M 4/02

C

H O 1 M 4/58

H O 1 M 4/02

D

H O 1 M 4/58

請求項の数 13 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平9-239072
 (22) 出願日 平成9年8月20日(1997.8.20)
 (65) 公開番号 特開平11-67275
 (43) 公開日 平成11年3月9日(1999.3.9)
 審査請求日 平成15年4月14日(2003.4.14)

(73) 特許権者 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 100090527
 弁理士 館野 千恵子
 (72) 発明者 木村 興利
 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 株式会社リコー内

審査官 高木 正博

(56) 参考文献 特開平10-172615 (JP, A)
 特開平09-025384 (JP, A)
 特開平05-151971 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、負極活物質層及び負極集電体層の積層構造を有する二次電池において、電解質層が固体電解質であるとともに、該固体電解質中には発泡性材料を包含してなり、該発泡性材料から発生する気体がCO₂又はN₂であることを特徴とする固体電解質二次電池。

【請求項2】

前記固体電解質が、電解液に少なくとも重合性化合物を溶解させて重合反応を行わせることにより得られたゲル状固体電解質であることを特徴とする請求項1に記載の固体電解質二次電池。

【請求項3】

前記重合性化合物がアクリレート系化合物であることを特徴とする請求項2に記載の固体電解質二次電池。

【請求項4】

前記発泡性材料の分解温度が100 ~ 200 であることを特徴とする請求項1~3のいずれか一つの項に記載の固体電解質二次電池。

【請求項5】

前記正極活物質層を構成する活物質がLiMn_{2-n}X_nO₄である(ただし、XはIIA族、IIIA族、IVA族、VA族、VIA族、VIIA族、VIII族、IB族、IIB族、IIIB族、IVB族、VB族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素であり、nは0~1.0であ

る。)ことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一つの項に記載の固体電解質二次電池。

【請求項 6】

前記電解質層を構成する電解質塩が $LiBF_4$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の固体電解質二次電池。

【請求項 7】

少なくとも中心に A 1 (アルミニウム)層を備え、プラスチック/A 1 /プラスチックの 3 層構造以上の構成を持ってなる外装シートの内部に電池発電要素が収納され、外装シートの開口部が封止されていることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一つの項に記載の固体電解質二次電池。

【請求項 8】

前記外装シートが筒状に加工されており、内部に電池発電要素が収納され、外装シートの開口部が封止されていることを特徴とする請求項 7 に記載の固体電解質二次電池。

【請求項 9】

前記筒状外装シートの 2 つの側面が蛇腹構造を有していることを特徴とする請求項 8 に記載の固体電解質二次電池。

【請求項 10】

電流遮断機構を設けていないことを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一つの項に記載の固体電解質二次電池。

【請求項 11】

セパレータを備えたことを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一つの項に記載の固体電解質二次電池。

【請求項 12】

前記負極活物質層が、少なくとも炭素材料を含んでなることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一つの項に記載の固体電解質二次電池。

【請求項 13】

前記負極活物質層が、天然グラファイトとコークスとを焼成してなる人造グラファイトであることを特徴とする請求項 12 に記載の固体電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は非水二次電池、詳しくは固体電解質二次電池の構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年の電子機器の小型化・薄型化・軽量化の進歩は目覚ましいものがあり、とりわけ OA 分野においては、デスクトップ型からラップトップ型へ、さらにノートブック型へと小型軽量化している。加えて電子手帳、電子スチールカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて、新しいメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。

このような電子機器の小型化・薄型化・軽量化の波の中でこれらの電力を支える二次電池にも高性能化が要求されてきている。このような要望の中、鉛蓄電池やニッカド電池に代わる高エネルギー密度電池として、リチウム二次電池の開発が急速に進められてきた。

【0003】

このようなリチウム二次電池はその性格上、内部に可燃性の非水電解液を備えている。リチウム二次電池は高エネルギー密度電池であるため、各種の故障(短絡、過充電、過放電、逆充電、釘さし、圧壊、加熱)について高い安全性が要求されている。電池が短絡等の故障を起こした場合、一般的には電池の加熱、電池内圧の上昇が起こり、最悪の場合には破裂漏液炎上を起こす結果となる。このためリチウム二次電池には各種の安全機構が設けられているのが普通である。

【0004】

一般的な安全機構としては、(1)安全回路を外部に備えることにより、異常モードを回

10

20

30

40

50

避する方法、(2)安全弁を電池に設けて、一定以上電池の内圧が上昇したら外部へガスを逃がす方法、(3)セパレータをより低温で溶ける材料にし、高温下での電流を遮断する方法、(4)PTC、機械的機構などにより、異常な高電流や、高温時の電流を遮断する方法などがある(特開平4-328278号公報)。しかし、いまだ完全に安全な状況には至っていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

このような電池の安全性に関する開発のなかで、最近、固体電解質を用いた電池が注目を集めている。固体電解質は、その性格上液漏れを起こさず、電池の異常モードにおいても、より破裂炎上を起こしにくい電池である。しかしながら、これについても十分な安全対策が施されているわけではない。

10

したがって本発明の目的は、安全性が向上した高エネルギー密度の固体電解質二次電池を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題は、以下の構成により解決される。すなわち、少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、負極活物質層及び負極集電体層の積層構造を有する二次電池において、電解質層が固体電解質であるとともに、該固体電解質中に発泡性材料が包含してなり、該発泡性材料から発生する気体がCO₂又はN₂であることにより、上記課題が解決される(請求項1)。

20

【0007】

本発明の固体電解質二次電池では、以下の構成が好ましい。すなわち、(1)前記固体電解質が、電解液に少なくとも重合性化合物を溶解させて重合反応を行わせることにより得られたゲル状固体電解質であること(請求項2)、(2)前記重合性化合物がアクリレート系化合物であること(請求項3)、(3)前記発泡性材料の分解温度が100~200であること(請求項4)、(4)前記正極活物質層を構成する活物質がLiMn_{2-n}X_nO₄であること〔ただし、XはIIA族、IIIA族、IVA族、VA族、VIA族、VIIA族、VIII族、IB族、IIB族、IIIB族、IVB族、VB族の元素から選ばれる少なくとも一種の元素で、0<n<1.0〕である。(請求項5)、または(5)前記電解質層を構成する電解質塩がLiBF₄であること(請求項6)が好ましい。

30

【0008】

また、本発明に係る固体電解質二次電池の構造は、以下のものが望ましい。

(1)少なくとも中心にA1(アルミニウム)層を備え、プラスチック/A1/プラスチックの3層構造以上の構成を持つ外装シートの内部に電池発電要素が収納され、外装シートの開口部が封止されていることを特徴とするもの(請求項7)、

(2)前記外装シートが筒状に加工されており、内部に電池発電要素が収納され、外装シートの開口部が封止されていることを特徴とするもの(請求項8)、

(3)前記筒状外装シートの2つの側面が蛇腹構造を有しているもの(請求項9)、

(4)電流遮断機構を設けていないもの(請求項10)、

(5)セパレータを備えているもの(請求項11)、

40

(6)負極活物質層が少なくとも炭素材料を含んでいること(請求項12)、または、

(7)負極活物質層が天然グラファイトとコークスを焼成してなる人造グラファイトであること(請求項13)が望ましい。

【0009】

前記発泡性材料とは、一般的には一定の条件下で材料が分解を起こし、分解に伴いガスが発生する材料のことである。このような材料を固体電解質の中に加えることにより、電池が短絡等により異常に発熱したり、過充電により電圧が異常に上昇したりした場合に、発泡性材料が分解しガスが発生する。これにより、正極と負極を電気化学的に接続している界面が剥離を起こし、それ以上の電流が流れるのを防ぐことができる。

換言すると、固体電解質電池はその構造上電解質層からガスが発生すると、ガスが発生し

50

た部分は空洞になるため、正極と負極の電気化学的反応ができなくなるので、それ以上の電流が流れるのを防ぐことができるということである。

【0010】

これに対して、通常の電解液を備えた電池ではガスが発生しても、電解質層が液体で構成されているため、ガスが電池発電要素内から押し出されてしまい、ガス発生による上述の作用効果は殆ど得られない結果となる。また、電解質層に液体を用いる従来の電池は固い外装（ステンレス鋼製の缶等）で覆われていることから、ガスが電池発電要素内から押し出されてしまうことを助長する結果となる。この点固体電解質電池は、後述するが、電解質層が液体と違い流動しないことから、固い外装を用いる必要がなく、フレキシブルな外装を用いることができる。このため電池発電要素内からガスが押し出されてしまうことのない電池を構成することができる。

10

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明で用いる発泡性材料は、次の要件を満足するものが好ましい。

- (i) ガスの放出が短時間で行え、その速度調節が可能であること。
- (ii) 分解温度、分解電位のコントロールが可能であること。
- (iii) 分解ガスが腐蝕性でなく、無害であること。
- (iv) 容易に分散、あるいは溶解すること。
- (v) 発泡性材料、分解残渣、分解ガスに不快臭、汚染性が少ないこと。
- (vi) 他の一般特性に無影響であること。

20

発泡性材料（以下、発泡材と記載することがある）は以上の要件をすべて満足することが好ましいが、そうでなくても使用可能である。

【0012】

より具体的には、無機発泡材としては、炭酸塩（炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸リチウム等）、亜硝酸アンモニウム、水素化ホウ素ナトリウム、アジド類等が挙げられる。

有機発泡材料としては、アゾ系としてアゾビスイソブチロニトリル、アゾジカルボンアミド、バリウムアゾジカルボキシレート；

ヒドラジン系としてジフェニルスルホンジスルホヒドラジン、オキシビス（ベンゼンスルホヒドラジン）、トリヒドラジノトリアジン、アリルビス（スルホヒドラジド）；

30

セミカルバジド系としてトルイレンスルホニルセミカルバジド、オキシビス（ベンゼンスルホニルセミカルバジド）；

トリアゾール系としてモルホルルチアトリアゾール；

N-ニトロソ系としてジニトロソペンタメチレンテトラミン、ジメチルジニトロソテレフタルアミド等が挙げられる。

【0013】

好ましくは、発生ガスが無害なものとして N_2 または CO_2 ガスを発生するもの、炭酸リチウム、炭酸水素ナトリウム、アゾ系材料、ヒドラジン系材料が好ましい。

また、分解温度は通常電池が使用される温度範囲以外が好ましく、電池が使用される環境より通常100 以上高い温度を選択することが好ましい。具体的には100 ~ 200

40

が好ましい。具体的にはアゾジカルボンアミド、ジフェニルスルホンジスルホヒドラジン、オキシビス（ベンゼンスルホヒドラジン）、アリルビス（スルホヒドラジド）、モルホルルチアトリアゾール、ジメチルジニトロソテレフタルアミド等が好ましい。

【0014】

本発明に用いる固体電解質としては、たとえば、無機系では $AgCl$ 、 $AgBr$ 、 AgI 、 LiI などの金属ハロゲン化物、 $RbAg_4I_5$ 、 $RbAg_4I_4$ CN イオン伝導体などが挙げられる。

また、有機系では、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ライド、ポリアクリロニトリルなどをポリマーマトリクスとした電解液を溶解せ

50

しめた複合体、あるいはこれらの架橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、ポリエチレンイミン、クラウンエーテルなどのイオン解離基をポリマー主鎖にグラフトした高分子固体電解質が挙げられる。あるいはポリマーマトリクス中に電解液を含有した構造を有するゲル状固体電解質が挙げられるが、イオン伝導度が優れているゲル状固体電解質を使用することが好ましい。

【0015】

ゲル状固体電解質とは、高分子量重合体基材と非水電解液とから構成される、全体が均質な粘弾性体からなるものである。本発明の粘弾性体状固体電解質は高いイオン伝導度、低いガラス転移温度 (T_g)、高温安定性、易加工性、低いクリープ特性および粘着性を有し、さらに、多量の電解液を含みながら保液性に優れ、かつ保形性において優れたものである。

10

【0016】

本発明の固体電解質は、交流インピーダンス法による25のイオン伝導度、その電解質の構成要素である非水電解液の伝導率に大きく影響を受けるとともに、それを越えるものではないが、固体化によってもその伝導率の低下は殆どなく、通常 $1 / 10^4 \sim 1 / 10^2 \text{ S / cm}$ を有する。

【0017】

本発明の固体電解質の、動的粘弾性試験機 (MR-300ソリキッドメータ、(株)レオロジ) による弾性率は通常、 10^6 dyne / cm^2 以下、好ましくは $10^2 \sim 10^5 \text{ dyne / cm}^2$ 、より好ましくは $10^3 \sim 10^5 \text{ dyne / cm}^2$ であり、 T_g は -30 以下であり、100 においても溶解することはない。伸びは20%以上で、最大400%程度まで破断することなく延伸変形に対する回復力を有する。また、180度に折り曲げても破断することはない。

20

【0018】

本発明の固体電解質は、クリープメータ (山電(株)RE-3305、プランジャー断面積 2 cm^2 、荷重30g) を使用してその歪量の時間変化を測定したところ、歪量は時間で変化せず、低いクリープ特性を有する。クリープメータを使用して荷重 25 g / cm^2 でこの固体電解質を圧縮しても、内部に含まれる電解液が流出することはない。さらに、この粘弾性体は高い粘着性を示し、粘弾性体同士を張り合わせた後、剥離しようとしても材料破壊を生じ、張り合わせ面から剥れることはない。

30

【0019】

本発明の固体電解質は、重合性化合物を非水電解液に溶解させて重合反応を行わせることによって得られる。この場合、重合性化合物は熱重合性の他に、光、紫外線、電子線、線、X線等の活性光線で重合性を示すものである。

【0020】

本発明で用いる重合性化合物は、分子内に酸素原子、窒素原子、イオウ原子等の炭素以外のヘテロ原子を含むものである。前記のヘテロ原子を含有する重合性化合物を非水電解液に溶解させ、重合反応させることで、本発明の固体電解質が得られる。この固体電解質の形成は不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましく、この場合には、大気中で製造する場合にくらべてイオン伝導度、強度の点で優れた固体電解質が得られる。得られた固体電解質においては、その炭素以外のヘテロ原子は電解質塩のイオン化を促進させ、固体電解質のイオン伝導性を向上させるとともに、固体電解質の強度を向上させる働きもあると推定される。

40

【0021】

また、本発明で用いる重合性化合物の種類は特に制約されず、熱重合および活性光線重合などの重合反応を生起して重合体を得るものが包含されるが、架橋高分子マトリクスを形成することができる単官能性モノマーと多官能性モノマーとの組み合わせが好ましい。特に、前記多官能性モノマーとして、三官能性モノマーを使用すると、さらにイオン伝導度が高く、電気化学素子用固体電解質として十分な強度および粘弾性を有する架橋高分子マトリクスが得られる。

50

以下、本発明で用いる重合性化合物を具体的に説明する。

【0022】

重合性化合物としては多官能性および多官能の(メタ)アクリレートのモノマーあるいはプレポリマーが挙げられる。なお、本明細書における(メタ)アクリレートは、アクリレートまたはメタアクリレートを意味する。

単官能アクリレートとしては、アルキル(メタ)アクリレート〔メチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート等〕；

脂環式(メタ)アクリレート；

ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート〔ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート等〕；

ヒドロキシポリオキシアルキレン(オキシアルキレン基の炭素数は好ましくは1~4)(メタ)アクリレート〔ヒドロキシポリオキシエチレン(メタ)アクリレート、ヒドロキシポリオキシプロピレン(メタ)アクリレート等〕および；

アルコキシアルキル(アルコキシ基の炭素数は好ましくは1~4)(メタ)アクリレート〔メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート等〕が挙げられる。

三官能以上の多官能(メタ)アクリレートの例としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が好ましい。

【0023】

その他の(メタ)アクリレートの具体例としては、たとえばメチルエチレングリコール(メタ)アクリレート、エチルエチレングリコール(メタ)アクリレート、プロピルエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェニルエチレングリコール、エトキシジエチレングリコールアクリレート、メトキシエチルアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタアクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタアクリレート、メトキシテトラエチレングリコールメタアクリレート等のアルキルエチレングリコール(メタ)アクリレート；

エチルプロピレングリコールアクリレート、ブチルプロピレングリコールアクリレート、メトキシプロピレングリコールアクリレート等のアルキルプロピレングリコール(メタ)アクリレート、その他が挙げられる。

【0024】

前記(メタ)アクリレートは複素環基を含有していても良く、該複素環基としては、酸素、窒素、イオウ等のヘテロ原子を含む複素環の残基である。この(メタ)アクリレート中に含まれる複素環基の種類は特に限定されるものではないが、たとえばフルフリル基、テトラヒドロフルフリル基を有するフルフリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートが好ましい。その他複素環基を有する(メタ)アクリレートとしては、フルフリルエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルエチレングリコール(メタ)アクリレート、フルフリルプロピレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリルプロピレングリコール(メタ)アクリレート等の、フルフリル基あるいはテトラヒドロフルフリル基を有するアルキレングリコールアクリレートが挙げられる。

【0025】

前記(メタ)アクリレート化合物およびそのプレポリマーの分子量は通常500未満、好ましくは300以下である。分子量が500以上の(メタ)アクリレートでは、得られる固体電解質から非水溶媒が滲出しやすい。なお、前記(メタ)アクリレート化合物は単独で使用しても良いが2種類以上を混合して使用することもできる。

また、前記(メタ)アクリレート化合物の使用割合は、非水電解液に対して50重量%以下、好ましくは5~40重量%、さらに好ましくは10~30重量%である。

【0026】

また、特に多官能性モノマーとしては多官能不飽和カルボン酸エステルが好ましい。該多

10

20

30

40

50

官能不飽和カルボン酸エステルを併用することにより、弾性率、イオン伝導度ともに理想的な固体電解質を得ることができる。

多官能不飽和カルボン酸エステルとしては、(メタ)アクリロイル基を2個以上有するモノマーあるいはプレポリマーが挙げられるが、特に3個の(メタ)アクリロイル基を有する3官能の不飽和カルボン酸エステルが、保液性、イオン伝導度、強度に優れた固体電解質を与える点で最も好ましい。

【0027】

前記多官能不飽和カルボン酸エステルの具体例としては、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)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、EO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ブタンジオール(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

10

【0028】

なお、本発明で用いる重合性化合物としては、前記単官能および多官能の(メタ)アクリレート、多官能不飽和カルボン酸エステル以外にポリエンとポリチオールとの組み合わせが挙げられる。

【0029】

本発明に用いられる電解質塩としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ など、リチウム電池に一般的に使用されるものが挙げられるが、後述する4V級の電池では、電解質の安定性から LiPF_6 、 LiBF_4 を用いることが好ましい。さらに本発明の目的である電池の安全性から考えた場合、 LiBF_4 を用いることが好ましい。これは、 LiPF_6 は水分に対して不安定であり、水と反応してフッ化水素を発生するためであり、電池が破壊されたとき、 LiBF_4 の方が大気中でより安定に存在できるからである。また、コストは LiBF_4 の方が安価である。

20

【0030】

電解液を構成する溶媒としては、たとえば、
 テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタンなどのエーテル類；
 ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類；
 アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；
 ジメチルスルホキシスルホランなどの硫黄化合物；
 ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどの鎖状炭酸エステル類；
 エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル類などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらは単独でも、2種類以上を混合して用いても良い。

30

40

【0031】

本発明に用いられる正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 Co_2S_6 、 V_2O_5 、 MnO_2 、 CoO_2 などの遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物及びこれらとLiとの複合体、導電性高分子などを用いることができる。高エネルギー化のためには作動電圧が4Vを示す、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等、 LiMo_2 で示される層状構造を有する複合酸化物、または、 LiM_2O_4 で示されるスピネル構造を有する複合酸化物を用いることが好ましい。

【0032】

これらの中で、特にスピネル LiMn_2O_4 は、従来の活物質に比べて、高い電位を有しているとともに、資源的に豊富でかつ安価なマンガンを原料としているため、

50

正極材料として有望視される。また、 LiMn_2O_4 を正極とした場合、初期放電容量は $100 \sim 120 \text{ mAh/g}$ が得られるが、充放電サイクルに伴い、容量が低下するという問題を解決するために、さらに、 LiMn_2O_4 の Mn 原子の一部を他の原子 X で置換した $\text{LiMn}_{2-n}\text{X}_n\text{O}_4$ を正極活物質に用いることが好ましい。放電容量とサイクル安定性を両立させるために、スピネル LiMn_2O_4 と $\text{LiMn}_{2-n}\text{X}_n\text{O}_4$ を混合して使用することがさらに好ましい。

【0033】

本発明の電池に用いられる負極材料としてはリチウム金属、Pb, Bi, Sn などの低融点金属と Li との合金、Li-Al 合金などのリチウム合金、炭素材料などが用いられる。これらの中で炭素材料が最も好ましく、その例としては、

(1) フェノール、ポリイミドなどの合成高分子、天然高分子を $400 \sim 800$ の還元雰囲気下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、

(2) 石炭、ピッチ、合成高分子、あるいは天然高分子を $800 \sim 1300$ の還元雰囲気下で焼成することにより得られる導電性炭素体、

(3) コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子を 2000 以上の温度で還元雰囲気下で焼成することにより得られるもの、および天然黒鉛などの黒鉛系炭素体が挙げられる。

【0034】

上記のなかでは、(3) の炭素体が好ましく、コークスを 2500 以上の還元雰囲気下で焼成してなる炭素体及び天然グラファイトが電位平坦性に優れ、特に好ましい電極特性を有する。本発明のさらに好ましい実施形態としてはコークスを 2500 以上の還元雰囲気下で焼成してなる炭素体と天然グラファイトとの複合負極を用いることである。天然グラファイトは電位平坦性や電流特性において好ましい特性を有しているが、従来非水電解液に用いられてきた汎用電解液も溶媒であるプロピレンカーボネートを分解する不具合がある。またコークスを 2500 以上の還元雰囲気下で焼成してなる炭素体は上述したような不具合がなく、電解液溶媒の選択が容易であるという特徴を有する。

【0035】

これに対して、コークスを 2500 以上の還元雰囲気下で焼成してなる炭素体と天然グラファイトとの複合負極を使用することにより、天然グラファイトの電位平坦性や電流特性の良さを残しつつ、電解液の分解のない負極を作製できる。前記炭素材料は、前記天然グラファイト限定されるものではなく、さらに炭素材料は一種類を単独で、あるいは2種類以上を混合して用いてもよい。炭素体のシート化は、炭素体と結着剤とから湿式抄紙法を用いて行ったり、炭素材料に適当な結着剤を混合した塗料を用いて塗布法により行ったりすることができる。電極は、シート化した炭素体を集電体に接着、圧着等の方法で担持することにより作製できる。

【0036】

本発明の電池においては、セパレータを併用することもできる。これにより固体電解質の機械的強度を大幅に向上させることができ、電池内部での短絡がより少ない安全な電池を提供できるとともに、正負極間の電解をより均一に行うことができ、サイクル特性に優れた電池を作製することができる。

【0037】

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、且つ、溶液保持に優れたものを使用するのがよい。そのようなセパレータの例としては、ガラス繊維、フィルター、ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の高分子繊維からなる不織布フィルター、ガラス繊維とそれらの高分子繊維を混用した不織フィルターなどを挙げるができる。

また、本発明の電池は、ガス発生による安全機構を電池内部に持っているため、PTC などの電池外部あるいは電池外装に備えるような電流遮断機構を電池に設けなくてもよいというメリットをもっている。

【0038】

本発明の電池発電要素を内包するための外装材は、基本的にはどのようなものでも使用可

10

20

30

40

50

能であるが、発生したガスが正負極界面から逃げていくことがないようにし、かつ、正負極界面を引き剥す現象をより効率よく起こさせるためにはフレキシブルな外装を使用することが好ましい。外装シートとしては、少なくとも中心にA1を含み、プラスチック/A1/プラスチックの3層構造以上の構成をもつものが、電池発電要素を大気から守るために特に好ましい。

【0039】

また、さらに電池のエネルギー密度をより高くするためには、外装シートが筒状に加工されていることが好ましく、これについて図面を用いて説明する。

図1は本発明に係る固体電解質二次電池の作製方法を工程順に説明する斜視図、図2は固体電解質二次電池の別例を示す斜視図である。図3～5は固体電解質二次電池を作製するための、外装シートの種々の具体例を示す正面図である。

10

【0040】

固体電解質二次電池の作製方法を説明すると、図1(a)に示すような1枚の、少なくとも中心にA1層を有する多層構造のプラスチックシート20を折り曲げて接着することにより、図1(b)に示すような筒状シート21を構成する。図1(a)において11, 13はプラスチックフィルム、12はアルミニウム箔、22, 23は開口部であり、点線で示す帯状の部分はプラスチックシート同士の接着部24である。

【0041】

つぎに、図1(c)に示すように、筒状シート21筒内に電池発電要素30を開口部23から導入し、前後の開口部22, 23をシールすることにより図1(d)に示す電池40を構成する。図1(c)において31は正極端子、32は負極端子であり、図1(d)において25, 26は前記シール部、41は外装シートである。

20

【0042】

図7に示す従来の電池50では電池の外周部、すなわちの四角環状の部分に封止部52a, 52b, 52c, 52dを持つものに対して、図1(d)に示す本発明の電池では、封止部52a, 52bに対応する部分がないため、より小さく且つよりエネルギー密度の高い電池を構成することができる。また、図1(b)では開口部は2か所(22, 23)設けてあるが一か所でも構わない。なお、図7において51は外装材、53は電池発電要素、54は正極端子、55は負極端子である。

【0043】

図2に示す電池は、電池発電要素30から導き出される端子部を封止部に構成したものである。この図において31aは正極端子露出部、32aは負極端子露出部である。このような構造によれば、端子部をより小さく構成することができ、電池のエネルギー密度を上げるのに効果的である。また、端子がほぼ完全に外装シート41で覆われているため、端子は物理的な衝撃から保護されるとともに、端子同士が接触して電池が短絡してしまう恐れもなくなる。

30

【0044】

図3, 4, 5はそれぞれ、筒状シート21の互いに異なる具体例を示す正面図であって、開口部22の形状を示すものである。図3の開口部22にくらべて図4, 5のそれは、より厚みのある電池発電要素を挿入するのに適している。開口部の形状・寸法は電池発電要素の厚みにより選択させるものではあるが、図3～5の中では図5の形状が最も好ましく、外装シート41にシワがよりにくく、厚みのある電池発電要素を、より効率的に導入することが可能である。

40

【0045】

外装シート41(筒状シート)はガス透過性、水分透過性が低いものが好ましく、具体的にはたとえば図1(a)に示すような、中心にA1層を有する多層構造のプラスチックシートが使用できる。より好ましくは、プラスチックシートの最外層(表裏)に熱融着性のプラスチック層が設けられていることが好ましく、これにより筒状シートへの加工や、開口部の封止をヒートシール(熱融着)により簡便に行なうことができる。

【0046】

50

【実施例】

つぎに、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

実施例 1

アニリンを含む濃度 3 M の HBF_4 水溶液中で、反応極として $20 \mu\text{m}$ のプラスト処理を施した 0.9 mm の貫通孔を有するステンレススチール製のシート $4 \times 7.5 \text{ cm}$ (重合部) を用い、 3 mA/cm^2 で両面に重合反応処理を施した。得られたステンレスポリアニリン電極を流水で洗浄した後、濃度 0.2 N の硫酸中 -0.4 V vs SCE まで電位をかけて十分に脱ドーピング操作を行なった。これを 20% ヒドラジン水溶液を用いて還元し、洗浄・乾燥してポリアニリン電極を得た (厚み $660 \mu\text{m}$)。同様な手法で、片面のみポリアニリンを重合した正極を 2 枚作製した。

10

このようにして作製した計 3 枚の正極の端子部を除き、活物質層全体を覆うようにして筒状のポリプロピレンポアフィルターにより固定した。

【0047】

ついで、プロピレンカーボネートとジメトキシエタンの 7/3 (体積比) 混合液に $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ を 1.95 M、 LiBF_4 を 0.05 M 溶解させた電解液を 84.9%、エトキシジエチレングリコールアクリレート 14.76%、トリメチロールプロパントリアクリレート 0.23%、ベンゾインイソプロピルエーテル 0.1% の割合で混合した溶液に発泡性材料としてアシルビス(スルホヒドラジド)を 0.01% 加えたものをポリアニリンに充分しみこませ、高圧水銀内の光を照射した。電解液は固体化し、圧力をかけても液がしみ出るようなことはなかった。これらを正極部材とした。

20

【0048】

コークスを 2500 で焼成した炭素 47.4 重量部、ポリビニリデンフルオライド 5.2 重量部、*n*-メチルピロリドン 47.4 重量部からなる塗布用溶液を、プラスト処理を施したステンレス鋼 (SUS304) からなる集電体上に塗布し、80 で乾燥することにより、厚さ $20 \mu\text{m}$ の負極活物質層 ($4 \times 7.5 \text{ cm}$) を両面に形成した。炭素にリチウムイオンを挿入する操作を行った後、前記混合液を浸透させ、高圧水銀灯の光を照射して電解液を完全に固体化した。これを 2 枚作製し、負極部材とした。

【0049】

前記正極部材および負極部材を、図 6 のような層構成となるように積層した。そして、正極端子部 1a と 5a と 9a とを、負極端子部 3a と 7a とを、それぞれ溶接により導通させ、さらにステンレス鋼製の外部導出端子を正負極のそれぞれに溶接した。

30

図 6 は発電要素の積層構造を示す斜視図であり、1, 5 および 9 は正極部材、2, 4, 6 および 8 はセパレータ、3 および 7 は負極部材、1a, 5a および 9a は正極端子部、3a および 7a は負極端子部である。

【0050】

これとは別に、中心に $25 \mu\text{m}$ アルミニウム層を有し、その両面にヒートシール性を有する厚さ $50 \mu\text{m}$ の変成ポリエチレン層を備えたシートを筒状に加工したもの (図 1b) を用意した。これに先の積層体を挿入し、減圧下で開口部をヒートシールすることにより二次電池を完成させた。

【0051】

この二次電池を 230 まで加熱したところ、電池は大きく膨らんだ。電池を分解し内部を観察したところ、正負極界面が剥れており、ガス発生により正負極の界面が剥されたものと予測された。また、加熱前の端子部を除く電池の寸法は $4.4 \times 9.0 \text{ cm}$ であった。

40

【0052】

実施例 2

ポリアニリン 9.9 重量部、結晶性 V_2O_5 23.1 重量部、*n*-メチルピロリドン 67 重量部からなる塗布用溶液を、プラスト処理を施した外装を兼ねるステンレス鋼製の正極集電体上に塗布し、120 で乾燥させ、厚さ $120 \mu\text{m}$ (両面)、 $60 \mu\text{m}$ (片面) の正極活物質を形成した。また、負極活物質層の膜厚は $60 \mu\text{m}$ (両面) とした。こ

50

れ以外は実施例 1 と同様にして電池を作製し、この電池を 230 まで加熱したところ、実施例 1 と同様の結果が得られた。

【0053】

比較例 1

実施例 1 の電池発電要素を 2 枚の外装シートで上下に挟み込み、4 辺を封止する以外は実施例 1 と同様に電池を作製した。この電池の縦横の寸法は 5.5 × 9.0 cm であり、実施例 1 より大きくなった。

【0054】

実施例 3

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 3.5 重量部、スピネル型 LiMn_2O_4 51.5 重量部、導電性黒鉛 8 重量部、N-メチルピロリドン 37 重量部からなる塗布用溶液を用いて、実施例 1 において 84.9% の割合で用いている電解液の組成を濃度 2 M の LiPF_6 / エチレンカーボネート : ジメチルカーボネート (1 : 1 体積比) を用いる以外は実施例 1 と同様に電池を作製した。この電池を 230 まで加熱したところ、実施例 1 と同様の結果が得られた。

【0055】

実施例 4

実施例 3 で用いた LiPF_6 を LiBF_4 に代えた以外は実施例 3 と同様に電池を作製した。この電池を 230 まで加熱したところ、実施例 1 と同様な結果が得られた。

【0056】

実施例 5

実施例 2 において正負極の対向数を正極 7 枚、負極 6 枚とし、外装シートを 5 回折り返しの蛇腹構造とする以外は実施例 2 と同様に電池を作製した。電池の幅は 4.5 cm であった。この電池を 230 まで加熱したところ、実施例 1 と同様な結果となった。

【0057】

比較例 2

実施例 5 において外装シートを 2 回折り返しとする以外は実施例 5 と同様に電池を作製した。電池の幅は 4.8 cm であり、5 回折り返しと比較して大きくなるとともに、外装の端部 (折り返し部) にシワがよった。

【0058】

【発明の効果】

以上の説明で明らかなように、本発明によれば以下の効果が得られる。

(1) 請求項 1

少なくとも正極集電体層、正極活物質層、電解質層、負極活物質層及び負極集電体層の積層構造を有する二次電池において、電解質層が固体電解質であるとともに、該固体電解質中には発泡性材料を包含してなり、該発泡性材料から発生する気体が CO_2 又は N_2 であることにより、電池が高温下におかれても電池の安全性が確保され、しかも人体に害がなく、環境を汚染することがない。

【0059】

(2) 請求項 2

固体電解質が、電解液に少なくとも重合性化合物を溶解させて重合反応を行わせることにより得られたゲル状固体電解質であることにより、電解質のイオン伝導度が増大する。

【0060】

(3) 請求項 3

重合性化合物がアクリレート系化合物であることによって粘弾性、イオン伝導度に優れた固体電解質を提供することができる。

【0062】

(4) 請求項 4

発泡性材料の分解温度が 100 ~ 200 であることにより、電池が通常使用される環境にくらべて比較的高い温度でガス発生するため、より高温でガス発生する発泡材料よ

10

20

30

40

50

りも安全に電池を使用することができる。

【0063】

(5) 請求項 5

正極活物質層を構成する活物質が $LiMn_{2-n}X_nO_4$ で表される物質であるため、よりエネルギー密度の高い電池を構成することができる。

【0064】

(6) 請求項 6

電解質層を構成する電解質塩が $LiBF_4$ であるため、電池外装が破れた場合でも、分解して有害物資を出すことのない電解質塩を提供することができる。

【0065】

(7) 請求項 7

少なくとも中心に A1 を含み、プラスチック / A1 / プラスチックの 3 層構造以上の構成を持ってなる外装シートの内部に電池要素が収納され、外装シートの開口部が封止されていることを特徴とする電池としたので、固い外装材に対して、より確実にガス発生によって正極と負極の界面を剥離させることができる。また、軽量の電池を構成できる。

【0066】

(8) 請求項 8, 9

請求項 8 では前記外装シートが筒状に加工されており、内部に電池発電要素が収納され、外装シートの開口部が封止されているため、また、請求項 9 では筒状構造をもつ外装シートの 2 つの側面が蛇腹構造を有しているため、それぞれエネルギー密度の高い電池を構成

【0067】

(9) 請求項 10

この電池では電流遮断機構を設けていないため、電池の体積・重量を軽減でき、よりエネルギー密度の高い電池を構成することができる。

【0068】

(10) 請求項 11

この電池ではセパレータを備えているので、電池の安全性がより高まる。

【0069】

(11) 請求項 12

負極活物質層が少なくとも炭素材料を含んでいるので、金属負極に対する安全性が向上し、かつサイクル特性に優れた負極を提供することができる。

【0070】

(12) 請求項 13

前記負極活物質層が天然グラファイトとコークスを焼成してなる人造グラファイトであることによって、溶媒の分解がなく、電位平坦性・電流特性に優れた負極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係る固体電解質二次電池の作製方法を工程順に説明する斜視図である。

【図 2】本発明に係る固体電解質二次電池の別例を示す斜視図である。

【図 3】外装シートの一例を示す正面図である。

【図 4】外装シートの別例を示す正面図である。

【図 5】外装シートの更に別の例を示す正面図である。

【図 6】本発明に実施例に係る固体電解質二次電池を構成する発電要素の積層構造を示す斜視図である。

【図 7】従来の固体電解質二次電池の構造を示す斜視図である。

【符号の説明】

1, 5, 9 正極部材

1a, 5a, 9a 正極端子部

2, 4, 6, 8 セパレータ

10

20

30

40

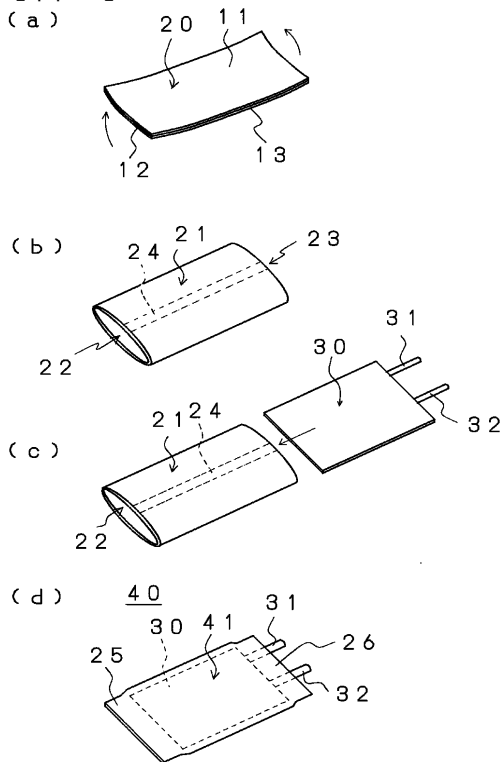
50

- 3, 7 負極部材
- 3 a, 7 a 負極端子部
- 11, 13 プラスチックフィルム
- 12 アルミニウム箔
- 20 プラスチックシート
- 21 筒状シート
- 22, 23 開口部
- 24 接着部
- 25, 26 シール部
- 30 電池発電要素
- 31 正極端子
- 31 a 露出部
- 32 負極端子
- 32 a 露出部
- 40 固体電解質二次電池
- 41 外装シート
- 50 電池
- 51 外装材
- 52 a ~ 52 d 封止部
- 53 発電要素
- 54 正極端子
- 55 負極端子

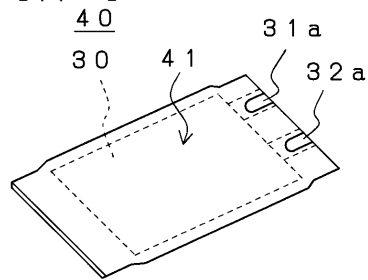
10

20

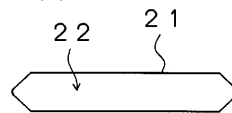
【図1】



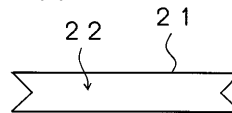
【図2】



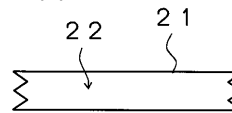
【図3】



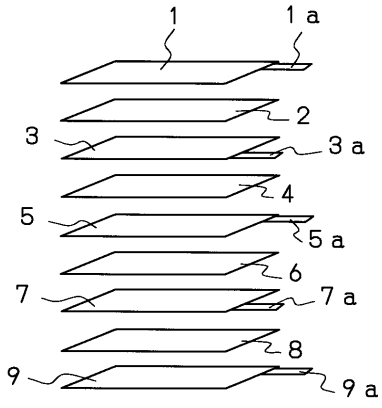
【図4】



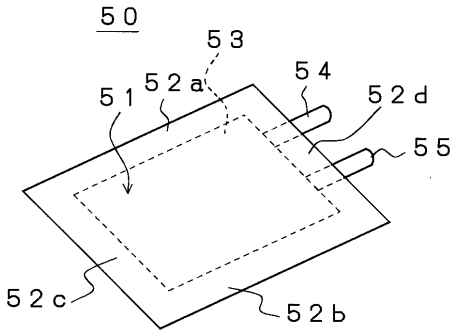
【図5】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01M 10/40