

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4281129号
(P4281129)

(45) 発行日 平成21年6月17日 (2009. 6. 17)

(24) 登録日 平成21年3月27日 (2009. 3. 27)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 2/02 (2006. 01)

H O 1 M 2/02 K

H O 1 M 2/08 (2006. 01)

H O 1 M 2/08 K

H O 1 M 10/36 (2006. 01)

H O 1 M 10/00 1 1 5

H O 1 M 10/00 1 0 3

請求項の数 7 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平10-307217
 (22) 出願日 平成10年10月28日 (1998. 10. 28)
 (65) 公開番号 特開2000-133220 (P2000-133220A)
 (43) 公開日 平成12年5月12日 (2000. 5. 12)
 審査請求日 平成17年9月14日 (2005. 9. 14)

(73) 特許権者 000006013
 三菱電機株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
 (74) 代理人 100113077
 弁理士 高橋 省吾
 (74) 代理人 100112210
 弁理士 稲葉 忠彦
 (74) 代理人 100108431
 弁理士 村上 加奈子
 (74) 代理人 100128060
 弁理士 中鶴 一隆
 (72) 発明者 濱野 浩司
 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
 菱電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

正極活物質層を集電体に接合してなる正極と、負極活物質層を集電体に接合してなる負極と、上記正極と負極間に配置されるセパレータと、並びに上記正極活物質層と上記負極活物質層の少なくともいずれかと上記セパレータとを接合する接着性樹脂層とを備えた電極体を覆う外装部を具備するリチウムイオン二次電池であって、上記電極体と上記外装部との間に上記電極体に密着した樹脂膜を備え、樹脂膜が電池内部に含まれる電解液を吸収する特性を有するものであることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項 2】

樹脂膜が電極体の外周部全面に形成されていることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 3】

樹脂膜が電極体の電極平面に対して垂直方向の面にのみ形成されていることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 4】

電極体と外装袋とが樹脂膜により接着されていることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

樹脂膜がゲル化する特性を有するものであることを特徴とする請求項 1 記載のリチウムイオン二次電池。

10

20

【請求項 6】

樹脂膜の原材料は、イソシアネート基を含む化合物であることを特徴とする請求項 4 ないし 5 の何れかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

樹脂膜の原材料は、アクリレート基またはメタクリレート基を含む化合物であることを特徴とする請求項 4 ないし 5 の何れかに記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解液を保持するセパレータを挟んで正極および負極が対向してなるリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

携帯用電子機器の小型・軽量化への要望は非常に大きく、その実現のためにはその動力源である二次電池の性能向上が必要不可欠である。近年、この電池性能の向上を図るために、種々の電池の開発や改良が進められてきている。電池に期待されている特性の向上には、高電圧化、高エネルギー密度化、耐高負荷化、形状の任意化、安全性の確保などがある。中でもリチウムイオン電池は、現有する電池の中で最も高電圧、高エネルギー密度、耐高負荷が実現できる二次電池であり、現在でもその改良が盛んに進められている。

【0003】

このリチウムイオン二次電池は、その主要な構成要素として、正極、負極および両電極間に挟まれるイオン伝導層を有する。現在実用化されている丸形または角形のリチウムイオン二次電池においては、正極にはリチウムとコバルト、ニッケルまたはマンガンとの複合酸化物微粒子を電子伝導体粒子とバインダー樹脂とで混合し、アルミニウム集電体に塗布して板状としたものが、また負極には黒鉛や難黒鉛化炭素やコークスなどの炭素原子を含む微粉末をバインダー樹脂と混合し、銅集電体に塗布して板状としたものが用いられている。またイオン伝導層には、ポリエチレンやポリプロピレンなどの多孔質膜をリチウムイオンを含む非水系の溶媒で満たしたものが使用されている。

【0004】

例えば図 6 は、特開平 8 - 83608 号公報に開示された従来の円筒型リチウムイオン二次電池の構造を示す断面模式図である。図 6 において、1 は負極端子を兼ねるステンレス製の外装缶、2 はこの外装缶 1 内部に収納された電極体であり、電極体 2 は正極 3、電解液を含浸したセパレータ（イオン伝導層）4 および負極 5 を渦巻状に巻いた構造になっている。この電極体 2 は、正極 3、セパレータ 4 および負極 5 の各面間の電氣的接続を維持するために、外部からの圧力を電極体 2 に加える必要がある。そのため電極体 2 を強固な外装缶 1 に入れて加圧することで、上記の各面間の接触を維持している。また角形電池では、短冊状の電極体を束ねて角形の金属缶に入れるなどの方法により、外部から力を加えて押さえつける方法が行われている。

【0005】

上述のように、現在の市販のリチウムイオン二次電池においては、正極と負極を密着させる方法として、金属などでできた強固な外装缶を用いる方法が行われている。前述のように、外装缶がなければ電極体 2 の面間が剥離するため、電氣的な接続を維持することが困難になり、電池特性が劣化してしまう。一方、この外装缶の電池全体に占める重量および体積が大きいために、電池自身のエネルギー密度を低下させるだけでなく、外装缶自身が剛直であるために電池形状が限定されてしまい、任意の形状とするのが困難である。

【0006】

このような背景のもと、軽量化や薄型化を目指し、強固な外装缶の不要なリチウムイオン二次電池の開発が進められている。このような外装缶が不要な電池の開発のポイントは、正極および負極とそれらに挟まれるイオン伝導層（セパレータ）との電氣的な接続を外部から力を加えることなく如何に維持するかということである。このような外力が不要な接

10

20

30

40

50

合手段のひとつとして、樹脂などを用い正極および負極とセパレータとを密着させる方法が提唱されている。

【 0 0 0 7 】

例えば、特開平 5 - 1 5 9 8 0 2 号公報には、イオン伝導性の固体電解質層と正極および負極をリチウムイオンを含む熱可塑性樹脂結着剤を用いて加熱により一体化する製造方法が示されている。この場合は正極および負極とイオン伝導層である固体電解質とをイオン伝導性の樹脂結着剤により全面密着させているので、外部から力を加えることなく正極および負極と固体電解質間の電氣的な接続が維持され、電池として動作する。しかし、電池特性を支配する物性値のひとつであるイオン伝導度は、固体電解質の方が液体電解質に対して一般に大幅に低いため、液体電解質を用いた従来型の電池と同等の性能を有する電池を得ることは現状では不可能である。

10

【 0 0 0 8 】

このような固体電解質を用いたリチウムイオン二次電池の問題点を解決するために、正極および負極とセパレータとを多孔性の接着性樹脂を用いて接着し、その後電解液を正極、負極、セパレータおよび接着性樹脂内部に含浸させた電池が、例えば特開平 1 0 - 1 7 2 6 0 6 号公報に示されている。この構造の電池では、正極、セパレータおよび負極を外部加圧無しに密着させることが可能であるため、外装部に軽量の外装袋を使用すればよく、強固な缶を用いる必要はなくなる。その結果、外装缶を使用しない軽量電池を得ることができる。

【 0 0 0 9 】

20

【 発明が解決しようとする課題 】

前述の正極、セパレータおよび負極を多孔性の接着性樹脂を介して密着させた構造の電極体を有するリチウムイオン二次電池は、外装袋内部にこの電極体を入れ、袋内部を減圧密封することにより形成される。その結果、超薄型軽量のリチウムイオン二次電池を得ることが可能となる。しかしながら、電池の使用時または貯蔵時において、その使用環境や充電条件などにより電解液が気化または分解されることがあり、その際に電池内部にガスが発生する。前述の電池の構造では、外装袋と電極体は電池内部と外部との圧力差により密着しているだけであるため、ガスの発生により電池内部の圧力が上昇し、外装袋が膨張してしまう。その結果、外装袋の破壊が生じ、電池内部の電解液が外部に漏れて機器を損傷するなどの問題を引き起こす可能性があった。

30

【 0 0 1 0 】

本発明は、上記問題点を鑑みて本発明者らが電解液の気化あるいは分解等により電池内部に発生したガスによる外装袋の変形や破壊を抑制するために鋭意検討を行った結果なされたものであり、薄型軽量で、しかも貯蔵時や使用時に電池温度が上昇した場合に発生するガスによる外装袋の膨張変形を抑制することができるリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【 0 0 1 1 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明の第 1 の構成によるリチウムイオン二次電池は、正極活物質層を集電体に接合してなる正極と、負極活物質層を集電体に接合してなる負極と、上記正極と負極間に配置されるセパレータと、並びに上記正極活物質層と上記負極活物質層の少なくともいずれかと上記セパレータとを接合する接着性樹脂層とを備えた電極体を覆う外装部を具備するリチウムイオン二次電池であって、上記電極体と上記外装部との間に上記電極体に密着した樹脂膜を備え、樹脂膜が電池内部に含まれる電解液を吸収する特性を有するものである。

40

【 0 0 1 2 】

本発明の第 2 の構成によるリチウムイオン二次電池は、上記第 1 の構成において、樹脂膜が電極体の外周部全面に形成されているものである。

【 0 0 1 3 】

本発明の第 3 の構成によるリチウムイオン二次電池は、上記第 1 の構成において、樹脂膜が電極体の電極平面に対して垂直方向の面にのみ形成されているものである。

50

【 0 0 1 4 】

本発明の第 4 の構成によるリチウムイオン二次電池は、上記第 1 の構成において、電極体と外装袋とが樹脂膜により接着されているものである。

【 0 0 1 6 】

本発明の第 5 の構成によるリチウムイオン二次電池は、上記第 1 の構成において、樹脂膜がゲル化する特性を有するものである。

【 0 0 1 7 】

本発明の第 6 の構成によるリチウムイオン二次電池は、上記第 4 ないし 5 の内の何れかの構成において、樹脂膜の原材料が、イソシアネート基を含む化合物であるものである。

【 0 0 1 8 】

本発明の第 7 の構成によるリチウムイオン二次電池は、上記第 4 ないし 5 の内の何れかの構成において、樹脂膜の原材料が、アクリレート基またはメタクリレート基を含む化合物であるものである。

【 0 0 1 9 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明の実施の形態について図を用いて説明する。

実施の形態 1 .

図 1 は本発明の実施の形態 1 によるリチウムイオン二次電池を模式的に示す断面図である。図において、11 は正極活物質層 13 を正極集電体 12 に接合してなる正極、14 は負極活物質層 16 を負極集電体 15 に接合してなる負極、17 は正極 11 と負極 14 間に配置され、リチウムイオンを含む非水系電解液を保持するセパレータである。18 は正極活物質層 13 および負極活物質層 16 とセパレータ 17 とのそれぞれの対向面間に配置された多孔性の接着性樹脂部であり、両活物質層 13、16 とセパレータ 17 とを接合すると共に、正極活物質層 13 および負極活物質層 16 とセパレータ 17 とを連通する貫通孔を多数有しており、この貫通孔に上記リチウムイオンを含む非水系電解液を保持して正極 11 とセパレータ 17 と負極 14 とを互いに電氣的に接続している。19 は正極 11、負極 14、およびセパレータ 17 からなる電極体であり、20 は電極体 19 の外周部全面に電極体 19 に密着して形成された樹脂膜である。このように樹脂膜 20 により被覆された電極体 19 を袋状の外装部すなわち外装袋 22 に入れることにより電池が形成される。なお、正極集電体 12 および負極集電体 15 には電極タブ 21 が取り付けられている。

【 0 0 2 0 】

前述の特開平 10 - 172606 号公報に示されているリチウムイオン二次電池は、電解液を含浸させた電極体 19 をそのまま外装袋 22 に入れて袋内部を減圧封口しているため、電極体 19 内部にガスが発生した場合、このガスが電極体 19 内部から放出されて電極体 19 と外装袋 22 の間に滞留し、その結果外装袋 22 が膨張して袋の破壊が起こり、電池外部に電解液が漏れる場合があった。

【 0 0 2 1 】

それに対して、本実施の形態では、電極体 19 と外装袋 22 の間に電極体 19 に密着した樹脂膜 20 を新たに設けることにより、電極体 19 が樹脂膜 20 により密封され、電池周囲の温度上昇や急速放電時などにおける電池本体の温度上昇による電解液の気化、あるいは電池反応に伴う電解液の分解等により発生したガスを電極体 19 内部に留めておくことが可能となる。その結果、電池温度が上昇したり、電池反応に伴う電解液の分解等で電池内部にガスが発生した場合でも、従来に比べて電池本体の膨張変形を抑制することができ、外装袋の破壊をより起こり難くすることができる結果、電解液の電池外部への漏れをより起こり難くすることが可能となる。

【 0 0 2 2 】

また、この樹脂膜 20 として接着性を有する樹脂を使用することにより、電極体 19 と外装袋 22 を接着することが可能となる。その結果、電池内部すなわち電極体 19 と外装袋 22 との間にガスが溜まるような余剰な空間が無くなり、外装袋 22 の膨張をより確実に抑制することが可能となる。

【0023】

また、この樹脂膜20として電池内部に含まれる電解液を吸収する特性を有する材料を使用することにより、電池内部の余剰電解液が樹脂膜20に吸収され、電池内部からの電解液漏れをより確実に防止できる。その結果、外装袋22が破壊された場合でも、電解液漏れによる電池搭載機器の腐食などによる損傷を防止することが可能となる。

【0024】

また、この樹脂膜20としてゲル化する特性を有する材料を使用することにより、樹脂膜20の柔軟性が増し、電極体19が変形した場合でも、樹脂膜20と電極体19との密着性を維持することが可能となる。さらに、外部からの衝撃等による外装袋22や電極体19の破壊をより起こりにくくすることができる。ゲル内部に含む液体としては、電解液に使用される非水系溶剤が望ましい。具体的には、炭酸ジエチルなどのエステル系溶剤やジメトキシエタンなどのエーテル系溶剤の単独液あるいはこれらの混合液が適当である。

10

【0025】

また、このような樹脂膜20の形成に使用される原材料としては、電極体外周部への塗着の容易性から、室温で液体であるものが望ましく、また樹脂化後は熱的に安定であるものが望ましい。例えば、イソシアネート基を含む化合物やアクリレート基またはメタクリレート基を含む化合物が望ましい。具体的にはジイソシアネートと分子構造両端が水酸基になっているジオールとの重付加反応により得られるポリウレタン系樹脂やジイソシアネートとジアミンの重付加反応により得られるポリウレア系樹脂、あるいはポリアルキレングリコールアクリレート系樹脂やポリアルキレングリコールメタクリレート系樹脂などが適当である。

20

これらの樹脂は、上述のように原材料が室温で液体であるため、電極体への塗着が容易であるばかりでなく、接着性や、電解液を吸収する性質を有し、さらには電解液を吸収してゲル化する特性や、液体を吸収してゲル化する特性を併せ持っている。

【0026】

上記のように構成されたりチウムイオン二次電池は、例えば電極体19に電解液を含浸した後、樹脂膜原材料として例えば液状のジイソシアネートとジオールの混合液に浸漬し、外装袋22内部に減圧封入することにより得られたものを、50で30分間加熱することにより製造される。

【0027】

本発明に供される電極活物質としては、正極においては例えば、リチウムとコバルト、ニッケル、マンガンなどの遷移金属との複合酸化物、リチウムを含むカルコゲン化合物、あるいはこれらの複合酸化物や各種の添加元素を含むものが用いられ、これらの物質に電子伝導体として黒鉛が加えられたものが使用される。また負極においては、黒鉛、易黒鉛化炭素、難黒鉛化炭素、コークス、ポリアセン、ポリアセチレンなどの炭素系化合物や、ピレン、ペリレンなどのアセン構造を含む芳香族炭化水素化合物が好ましく用いられるが、電気化学電位が低く、電池動作の主体となるリチウムイオンを吸蔵、放出できる物質ならば使用可能である。また、これらの物質は粒子状のものが用いられ、粒径としては0.3 μm ~ 20 μm のものが使用可能であり、特に好ましくは0.3 μm ~ 5 μm のものである。また負極活物質として、炭素繊維も使用することができる。

30

40

【0028】

また、活物質を電極化するために用いられるバインダー樹脂としては、電解液に溶解せず電極体内部で電気化学反応を起こさないものであれば使用可能である。具体的には、フッ化ビニリデン、フッ化エチレン、アクリロニトリル、エチレンオキシドなどの単独重合体または共重合体、エチレンプロピレンジアミンゴムなどが使用可能である。

【0029】

また、集電体は電池内部で安定な金属であれば使用可能であるが、正極ではアルミニウム、負極では銅が好ましく使用される。集電体の形状としては、箔状、網状、エキスパンドメタルなどが使用可能であるが、電極の平滑性を得るためには箔状のものが好ましく使用される。

50

【 0 0 3 0 】

また、活物質層とセパレータとの接着に使用される多孔性の接着性樹脂としては、電解液には溶解せず電池内部で電気化学反応を起こさず、多孔質膜になるものが使用される。具体的には、フッ化ビニリデン、4-フッ化エチレンなどフッ素原子を分子構造内に有する重合体あるいはポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン等との混合物などが使用可能である。特にフッ素系樹脂であるポリフッ化ビニリデンが適当である。

【 0 0 3 1 】

また、セパレータは多孔質膜、不織布、網など、電子絶縁性で電極との密着に対して十分な強度を有するものであれば、どのようなものでも使用可能である。材質は特に限定しないが、ポリエチレン、ポリプロピレンの単層多孔質膜およびこれらの多層化した多孔質膜が接着性および安全性の観点から好ましい。

【 0 0 3 2 】

また、イオン伝導体として用いる電解液に供する溶剤および電解質塩としては、従来の電池に使用されている非水系の溶剤およびリチウムを含有する電解質塩が使用可能である。具体的には、溶剤として、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸メチルエチルなどのエステル系溶剤、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテルなどのエーテル系溶剤の単独液、および前述の同一系統の溶剤同士あるいは異種系統の溶剤からなる2種の混合液が使用可能である。また電解質塩は、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などが使用可能である。

【 0 0 3 3 】

また、外装袋としては、大気中の水蒸気が透過せず、電解液にも浸食されない材質のものが使用される。具体的には、例えば水蒸気を浸透させないために最外層をアルミニウム箔とし、内層部を電解液に浸食されないナイロン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の樹脂で被覆した多層構造の箔を袋状にしたものが使用される。

【 0 0 3 4 】

実施の形態 2 .

電池容量を高めることを目的として、図 2 に示すように複数の電極体 19 をさらに積層したり、図 3 に示すように帯状の電極体 19 をロール状に巻く等の手段が実施される。

このような電極積層体においては、例えば図 2 の積層構造の場合には図に向かって上下端に配置する集電体として箔状等のガスを通さない材質のものをを用いれば、電極積層体の周囲の面のうちの電極平面と平行な面である上記上下の面からはガスが漏れないので、電極面と垂直方向の面すなわちのり面にのみ樹脂膜 20 を密着形成することでも、発生したガスを電極積層体内部に留めることが可能となる。なお、この場合の電極面と垂直方向の面とは、図に向かって左右の面と紙面に平行な前後の面を指す。

また、図 3 の巻き構造の場合は最外周の集電体をガスを通さないものにすればこの外周部からはガスが漏れないので、電極面と垂直方向の面すなわち図 3 の紙面に平行な前後の面にのみ樹脂膜を密着形成することでも、発生したガスを電極積層体内部に留めることが可能となる。さらに、巻き終わりの端面すなわち例えば図 3 で電極体の符号である 19 を付した面からも若干ガスが漏れるのでこの面にも樹脂膜を密着形成するとなお好ましい。

もちろん、図 4 に示すように電極積層体の外周部全面に樹脂膜を密着形成してもよい。

【 0 0 3 5 】

図 2 および 3 のように樹脂膜を必要な部分にのみ配置することにより、樹脂を余分に使うことなく、しかも樹脂膜形成による体積の増加を最小限に留めることができる。また、図 4 のように外周部全面に樹脂膜を形成する場合には、後の実施例で具体的に説明するが、電極積層体の全体を液体状の樹脂材料に浸けることにより簡単に製造することができる。

【 0 0 3 6 】

以上のように、実施の形態 2 によるリチウムイオン二次電池では、接着性樹脂層 18 によ

10

20

30

40

50

り正極 11 とセパレータ 17 および負極 14 とセパレータ 17 が密着されるとともに、接着性樹脂層 18 には電極 11、14 とセパレータ 17 間を連通する貫通孔が多数形成されており、この貫通孔に電解液が保持されることにより、良好なイオン伝導性が確保されるので、外部からの加圧を必要としない、即ち強固な外装缶を必要としないで、図 6 に示した従来の缶型電池と同等の電池特性を有する薄型軽量電池を得ることができる。また、電極積層体の外周部に樹脂膜 20 を形成することにより、電極積層体内部で発生したガスを閉じこめることで、外装袋 22 の膨張変形を抑制して破壊を防止することにより、電池本体からの電解液漏れを防ぐことができる。

【0037】

【実施例】

以下、実施例を示し本発明を説明するが、勿論これらにより本発明が限定されるものではない。

【0038】

実施例 1 .

まず、正極の作製方法について説明する。LiCoO₂ 8 重量部、黒鉛粉末 8 重量部、ポリフッ化ビニリデン 5 重量部を N - メチルピロリドン（以下 NMP と略記する）に分散させることにより調整した正極活物質ペーストを、ドクターブレード法にて厚さ 300 μm に塗布して活物質薄膜を形成した。その上部に正極集電体となる厚さ 30 μm のアルミニウム箔を載せ、さらにその上部にドクターブレード法で厚さ 300 μm に調整した正極活物質ペーストを再度塗布した。これを 60 の乾燥器中に 60 分間放置して半乾き状態にした。この作製した積層体をロールの隙間を 550 μm に調整した回転ロールを用い、軽く圧延して積層体を密着させて正極を作製した。

【0039】

次に、負極の作製方法について説明する。メソフェーズマイクロビーズカーボン（商品名：大阪ガス（株）製）を 95 重量部と、ポリフッ化ビニリデン（以後 PVdF と略記する）を 5 重量部とを NMP に分散させることにより調整した負極活物質ペーストを、ドクターブレード法にて厚さ 300 μm に塗布して活物質薄膜を形成した。その上部に負極集電体となる厚さ 20 μm の銅箔を載せ、さらにその上部にドクターブレード法で厚さ 300 μm に調整した負極活物質ペーストを再度塗布した。これを 60 の乾燥器中に 60 分間放置して半乾き状態にした。この作製した積層体をロールの隙間を 550 μm に調整した回転ロールを用い、軽く圧延して積層体を密着させて負極を作製した。

【0040】

電極体の作製方法について説明する。まず、PVdF を 5 重量部、NMP を 95 重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分に攪拌し粘性のある接着性樹脂溶液を作製した。次いでセパレータ材の多孔性ポリプロピレンシート（ヘキスト社製、商品名セルガード #2400）の両面に上記の接着性溶液を塗布した。なお接着性樹脂の塗布量は、溶液の滴下量を変えることにより調整可能である。その後、塗布した接着性樹脂溶液が乾燥する前に、正極および負極をセパレータを挟んで対向させるようにそれぞれ密着させて貼り合わせ、さらに正極の貼り合わせ面の裏側に接着性樹脂溶液を塗布し、セパレータを貼り合わせた。この貼り合わせた電極体を図 4 に示すようにロール状に巻き込み、巻き構造の電極体を作製した。次にこの巻き構造の電極体を 60 の真空オープンに入れ、減圧下で NMP を完全に蒸発させた。NMP が接着性樹脂溶液から蒸発することにより、正極および負極とセパレータとを連通する貫通孔を有する接着性樹脂層となる。

【0041】

この巻き構造の電極体中の正極集電体および負極集電体に集電タブを取り付けた後、電解液中に浸漬して電極体内部に電解液を含浸させた。

【0042】

次に、巻き構造の電極体の外周部に樹脂膜を形成する方法について説明する。分子構造内にイソシアネート基を 2 個保有する 4、4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以後 MDI と略称、液状）を 20 重量部と、分子構造末端に水酸基を有するエチレングリコールと

10

20

30

40

50

プロピレングリコールの共重合体（以後PEGPGと略称、液状：分子量1100）を80重量部とを混合した液状樹脂モノマー中に、電解液を含浸させた巻き構造の電極体全体を浸漬し、その後直ちに電極体を引き上げて電極体の外周部全面に液状樹脂モノマーを塗着した。次にこの巻き構造の電極体を外装袋に入れて減圧密封し、図4に示す電池を作製した。この電池を50℃で30分間加熱して樹脂部を硬化させることによりリチウムイオン電池が完成した。

【0043】

図5に、本実施例により得られた電池および本実施例と同様に作製された巻き構造の電極体を外装袋に入れて減圧密封した樹脂膜が無い従来例による電池の放電特性をそれぞれ実線および破線で示す。本実施例の電池は従来電池と同等の特性を有することがわかる。なお、図5は放電レート1Cにおける放電特性である。なお、1Cとは電池設計容量を1時間で使い切る電流量を流す放電条件のことである。

10

次に本実施例の電池および従来例の電池を85℃で10時間保存した場合の電池本体の体積増加量を表1に示す。表では従来例による電池の体積増加量にて規格化して示しており、従来電池の1に比べて、実施例1では0.08と体積増加量が大幅に低減されていることがわかる。さらに、本実施例で得られた電池は、電池外部への電解液漏れは全く認められなかった。また、電池本体を開封したところ、電極体と外装袋とが樹脂膜によって接着されており、さらに樹脂膜はゲル化していた。また電極体からの電解液の染み出しは全く観測されなかった。

【0044】

20

【表1】

| 電池の種類 | 体積増加量 |
|-------|-------|
| 従来例 | 1 |
| 実施例1 | 0.08 |

【0045】

30

実施例2

実施例1で説明した巻き構造の電極体外周部における樹脂膜20の作製において、電極体の電極平面と垂直な面、すなわちのり面にのみに樹脂膜を形成するために、電解液を含浸させた電極体の各のり面部分のみを順次液状樹脂原料モノマーに浸漬した。その後この電極体を外装袋に減圧封入し、次いで50℃で30分加熱して原料モノマーを硬化させ、リチウムイオン電池が完成した。

【0046】

本実施例により得られた電池の放電特性を測定したところ、実施例1で説明した従来電池と同等の特性が得られた。また85℃で10時間保存した場合の電池本体の体積増加量は、表2に示すように従来電池に比べて大幅に低減した。さらに、本実施例で得られた電池は、電池外部への電解液漏れは全く認められなかった。また、電池本体を開封したところ、電極体ののり面と外装袋とが樹脂膜によって接着されており、さらに樹脂膜はゲル化していた。また電極体からの電解液の染み出しは全く観測されなかった。

40

【0047】

【表2】

| 電池の種類 | 体積増加量 |
|-------|--------|
| 従来例 | 1 |
| 実施例 2 | 0. 1 2 |

【 0 0 4 8 】

実施例 3 .

10

実施例 1 および実施例 2 に示した巻き構造の電極体外周部における樹脂膜 2 0 の作製において、MDI と PEGPG の代わりに下記の化合物でも樹脂膜が作製可能であった。

MDI とポリエチレングリコール（分子量：200、300、400、600）の各混合物 MDI とポリプロピレングリコールジオール（分子量：400、700）の各混合物 MDI とポリプロピレングリコールトリオール（分子量：300、700、1500）の各混合物

MDI と 1、8 -ジアミノオクタン の混合物

MDI と 1、4 -ジアミノブタン の混合物

【 0 0 4 9 】

これらの混合物を、上記実施例 1 および 2 と同様の方法で電解液を含浸させた電極体の外周部全体に塗布したものおよびのり面のみに塗布したものを、外装袋に減圧封入して電池化した後、5 0 で 3 0 分間加熱して上記混合物を硬化させて樹脂膜を作製し、リチウムイオン二次電池が完成した。

20

【 0 0 5 0 】

本実施例により得られた各電池の放電特性を測定したところ、樹脂膜を外周部全面に形成した場合およびのり面のみに形成した場合ともに、従来の電池と同等の特性が得られた。また 8 5 で 1 0 時間保存した場合の体積増加量は、樹脂膜を外周部全面に形成した場合について表 3 に示すように従来電池に比べて大幅に低減した。なお、樹脂膜をのり面のみに形成した場合についても同様にその体積増加量は従来電池に比べて大幅に低減した。さらに、本実施例で得られた電池は、電池外部への電解液漏れは全く認められなかった。また、電池本体を開封したところ、電極体と外装袋とが樹脂膜によって接着されており、さらに樹脂膜はゲル化していた。また電極体からの電解液の染み出しは全く観測されなかった。

30

【 0 0 5 1 】

【表 3】

| 電池の種類 | 体積増加量 |
|---|--------|
| 従来例 | 1 |
| MD I とホ [°] リエチレング [°] リコール(200) | 0. 1 5 |
| MD I とホ [°] リエチレング [°] リコール(300) | 0. 1 5 |
| MD I とホ [°] リエチレング [°] リコール(400) | 0. 1 7 |
| MD I とホ [°] リエチレング [°] リコール(600) | 0, 1 8 |
| MD I とホ [°] リブ [°] ロビ [°] レング [°] リコールジ [°] オール(400) | 0. 1 8 |
| MD I とホ [°] リブ [°] ロビ [°] レング [°] リコールジ [°] オール(700) | 0. 2 0 |
| MD I とホ [°] リブ [°] ロビ [°] レング [°] リコールトリオール(300) | 0. 1 0 |
| MD I とホ [°] リブ [°] ロビ [°] レング [°] リコールトリオール(700) | 0. 1 5 |
| MD I とホ [°] リブ [°] ロビ [°] レング [°] リコールトリオール(1500) | 0. 2 1 |
| MD I と 1,8-ジ [°] アミノオクタン | 0. 1 5 |
| MD I と 1,4-ジ [°] アミノブタン | 0. 1 2 |

10

20

【 0 0 5 2 】

実施例 4 .

実施例 1 および実施例 2 に示した巻き構造の電極体外周部における樹脂膜 2 0 の作製において、下記の化合物を少なくとも 1 種使用した場合でも樹脂膜が作製可能であった。

ポリエチレングリコールジアクリレート (分子量 : 302、522)

化学式 : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ($n=4、9$)

30

ポリエチレングリコールジメタクリレート (分子量 : 330、726、1166)

化学式 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ($n=4、13、23$)

ポリエチレングリコールアクリレート

化学式 : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-\text{CH}_3$

化学式 : $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$

ポリエチレングリコールメタクリレート

化学式 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9-\text{CH}_3$

【 0 0 5 3 】

これらの混合物に重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (A I B N) を混合したものを、上記各実施例と同様の方法で電解液を含浸させた電極体の外周部全体に塗布したものを、またはのり面のみに塗布したものを、外装袋に減圧封入して電池化した後、6 0 で 3 0 分間加熱して上記混合物を硬化させて樹脂膜を作製し、リチウムイオン二次電池が完成した。

40

【 0 0 5 4 】

本実施例により得られた各電池の放電特性を測定したところ、樹脂膜を外周部全面に形成した場合およびのり面のみに形成した場合ともに、従来の電池と同等の特性が得られた。また 8 5 で 1 0 時間保存した場合の体積増加量は、樹脂膜を外周部全面に形成した場合およびのり面のみに形成した場合ともに、上記各実施例と同様に従来電池に比べて大幅に低減された。さらに、本実施例で得られた電池は、電池外部への電解液漏れは全く認められなかった。また、電池本体を開封したところ、電極体と外装袋とが樹脂膜によって接着

50

されており、さらに樹脂膜はゲル化していた。また電極体からの電解液の染み出しは全く観測されなかった。

【 0 0 5 5 】

実施例 5 .

M D I を 8 重量部、P E G P G を 3 2 重量部、ジエチルカーボネートを 6 0 重量部の組成で混合した液体を、電解液を含浸した巻き構造の電極体の外周部全体に塗布したものおよびのり面のみに塗布したものを、外装袋に減圧封入して電池化した後、6 0 で 3 0 分間加熱して、上記混合物をゲル化させて樹脂膜を作製し、リチウムイオン二次電池を完成させた。

【 0 0 5 6 】

本実施例により得られた電池の放電特性を測定したところ、樹脂膜を外周部全面に形成した場合およびのり面のみに形成した場合ともに、従来の電池と同等の特性が得られた。また 8 5 で 1 0 時間保存した場合の体積増加量は、樹脂膜を外周部全面に形成した場合について表 4 に示すように従来電池に比べて大幅に低減した。なお、樹脂膜をのり面のみに形成した場合についても同様にその体積増加量は従来電池に比べて大幅に低減した。さらに、本実施例で得られた電池は、電池外部への電解液漏れは全く認められなかった。また、電池本体を開封したところ、電極体と外装袋とが樹脂膜によって接着されており、さらに樹脂膜はゲル化していた。また電極体からの電解液の染み出しは全く観測されなかった。

【 0 0 5 7 】

【表 4】

| 電池の種類 | 体積増加量 |
|-------|--------|
| 従来例 | 1 |
| 実施例 5 | 0. 1 5 |

【 0 0 5 8 】

【発明の効果】

以上のように、本発明の第 1 の構成によるリチウムイオン二次電池は、正極活物質層を集電体に接合してなる正極、負極活物質層を集電体に接合してなる負極、上記正極と負極間に配置され、リチウムイオンを含む電解液を保持するセパレータ、並びに上記正極活物質層および上記負極活物質層と上記セパレータとを接合すると共に上記電解液を保持する多孔性の接着性樹脂を備え、樹脂膜が電池内部に含まれる電解液を吸収する特性を有するものである電極体を、袋状の外装部に封入することにより形成されたりチウムイオン二次電池において、上記電極体と上記外装部の間に上記電極体に密着した樹脂膜を備えたことにより、薄型軽量で、しかも貯蔵時や使用時に電池温度が上昇した場合におけるガスの発生に伴う外装部の膨張変形や破壊を防止することができるリチウムイオン二次電池が得られる。

【 0 0 5 9 】

本発明の第 2 の構成によるリチウムイオン二次電池は、上記第 1 の構成において、樹脂膜が電極体の外周部全面に形成されているので、袋状の外装部の膨張変形をより確実に防止することができ、しかも電極体を例えば液体状の樹脂材料に浸けることにより簡単に製造することができる。

【 0 0 6 0 】

本発明の第 3 の構成によるリチウムイオン二次電池は、上記第 1 の構成において、樹脂膜が電極体の電極平面に対して垂直方向の面にのみ形成されているので、樹脂を余分に使うことなくしかも樹脂膜形成による体積の増加を最小限に留めながら、袋状の外装部の膨張

変形を防止することができる。

【0061】

本発明の第4の構成によるリチウムイオン二次電池は、上記第1の構成において、電極体と外装袋とが樹脂膜により接着されているので、電極体と外装部との間にガスが溜まるような余剰な空間が無くなり、外装部の膨張をより確実に抑制することが可能となる。

【0063】

本発明の第5の構成によるリチウムイオン二次電池は、上記第1の構成において、樹脂膜がゲル化する特性を有するものであるので、柔軟性の高い樹脂膜を得ることができ、電極体に変形した場合でも、樹脂膜と電極体との密着性を維持することが可能となる。さらに、外部からの衝撃等による外装部や電極体の破壊を防止できる。

10

【0064】

本発明の第6の構成によるリチウムイオン二次電池は、上記第4ないし5の内の何れかの構成において、樹脂膜の原材料が、イソシアネート基を含む化合物であるので、接着性や、電解液を吸収する特性や、液体を吸収してゲル化する特性を有しており、上記第4～5の構成による効果が得られる。また、イソシアネート基を含む化合物は室温で液体である場合が多く、これらの液体化合物を用いれば電極体への塗着が容易であるという効果も得られる。

【0065】

本発明の第7の構成によるリチウムイオン二次電池は、上記第4ないし5の内の何れかの構成において、樹脂膜の原材料が、アクリレート基またはメタクリレート基を含む化合物であるので、接着性や、電解液を吸収する特性や、液体を吸収してゲル化する特性を有しており、上記第4～5の構成による効果が得られる。また、アクリレート基またはメタクリレート基を含む化合物は室温で液体である場合が多く、これらの液体化合物を用いれば電極体への塗着が容易であるという効果も得られる。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施の形態1によるリチウムイオン二次電池を模式的に示す断面図である。

【図2】 本発明の実施の形態1によるリチウムイオン二次電池の要部構成の一例を模式的に示す断面図である。

【図3】 本発明の実施の形態1によるリチウムイオン二次電池の要部構成の他の例を模式的に示す断面図である。

30

【図4】 本発明の実施の形態1によるリチウムイオン二次電池の要部構成の他の例を模式的に示す断面図である。

【図5】 実施例1および従来の電池の放電特性を示す図である。

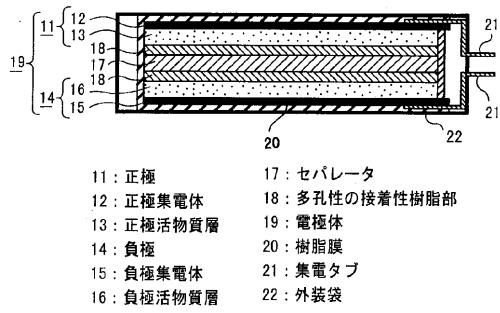
【図6】 従来のリチウムイオン二次電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

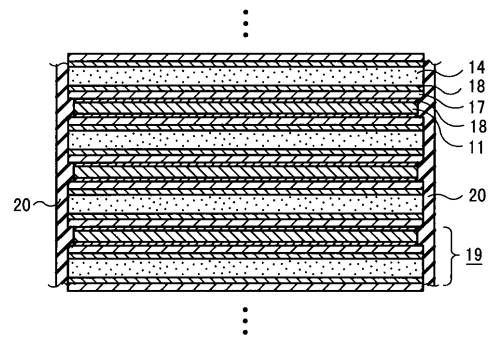
1 ステンレス製の外装缶、2 電極体、3 正極、4 セパレータ、5 負極、11 正極、12 正極集電体、13 正極活物質層、14 負極、15 負極集電体、16 負極活物質層、17 セパレータ、18 多孔性の接着性樹脂部、19 電極体、20 樹脂膜、21 集電タブ、22 外装袋。

40

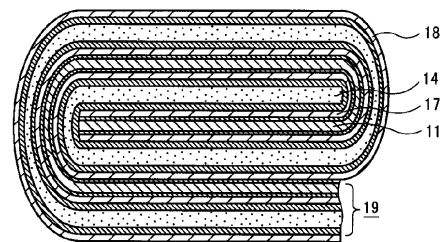
【図 1】



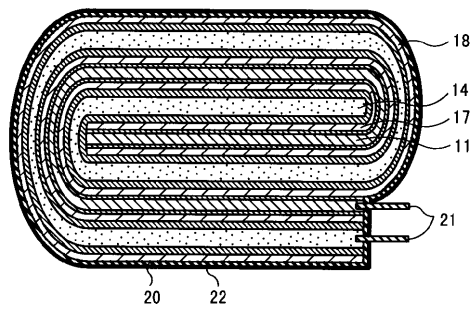
【図 2】



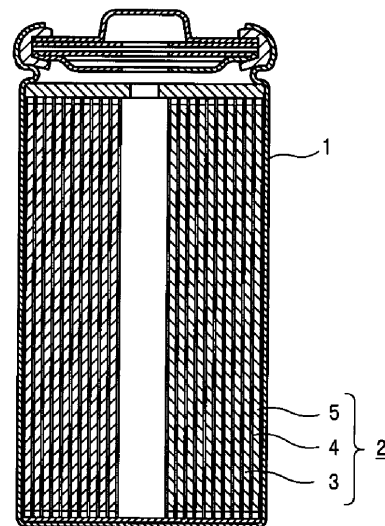
【図 3】



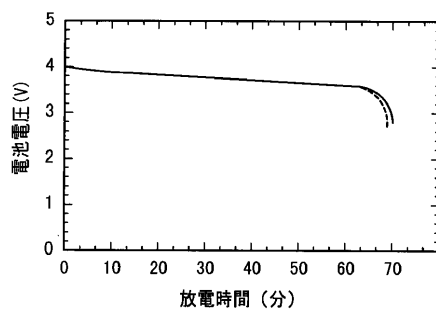
【図 4】



【図 6】



【図 5】



フロントページの続き

- (72)発明者 廣井 治
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 吉田 育弘
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 吉岡 省二
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 塩田 久
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 吉瀬 万希子
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 相原 茂
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 竹村 大吾
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 荒金 淳
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 漆畑 広明
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 角田 誠
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

審査官 植前 充司

- (56)参考文献 特開平10-172606(JP,A)
実開平03-024256(JP,U)
特開平10-208720(JP,A)
特開昭61-093551(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/02
H01M 2/08
H01M 10/40