

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第3598186号
(P3598186)

(45) 発行日 平成16年12月8日(2004.12.8)

(24) 登録日 平成16年9月17日(2004.9.17)

| | |
|---------------------------|----------------|
| (51) Int.Cl. ⁷ | F I |
| HO 1 M 10/40 | HO 1 M 10/40 Z |
| HO 1 M 2/16 | HO 1 M 2/16 L |
| | HO 1 M 2/16 P |

請求項の数 3 (全 13 頁)

| | |
|---------------------------------|----------------------|
| (21) 出願番号 特願平8-336028 | (73) 特許権者 596180939 |
| (22) 出願日 平成8年12月16日(1996.12.16) | リチャージャブル バッテリー インダス |
| (65) 公開番号 特開平10-172613 | トリーズ コーポレーション |
| (43) 公開日 平成10年6月26日(1998.6.26) | アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 53 |
| 審査請求日 平成12年1月28日(2000.1.28) | 562 メディソン エバーグリーンロード |
| | 2228 |
| 特許法第30条第1項適用 1996年6月16日~6 | (73) 特許権者 590002817 |
| 月21日 社団法人電気化学会開催の「第8回リチウム | 三星エスディアイ株式会社 |
| 電池国際会議」において文書をもって発表 | 大韓民国京畿道水原市靈通区▲しん▼洞5 |
| | 75番地 |
| | (74) 代理人 100072349 |
| | 弁理士 八田 幹雄 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】セパレータ、これを採用する2次電池及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハウジングと、

前記ハウジングに内蔵されており、炭素材または他のリチウム - 挿入陰極及びリチウム金属酸化物の陽極を含む電極と、

前記ハウジングに内蔵されており、有機溶媒中に分散され、前記有機溶媒中でイオン化されうるリチウム金属塩を含む電解質溶液と、

電極と電氣的に連結された集電体と、

前記電極間に配置されており、その表面が繊維状マトリックスコアよりなり、前記マトリックスコアの表面中少なくとも一面がポリビニリデンフルオライドまたはポリテトラフルオロエチレンの中から選択された多孔質ポリマーで塗布されたセパレータとを含み、

前記セパレータは、

(i) 前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの表面の片面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、

(i i) 前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの両表面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、または

(i i i) 前記多孔質ポリマーを、前記マトリックスコアの表面の片面に塗布し、前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの表面のもう一方の片面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、を有し、

前記所定の可塑剤が、化学式： $R^1 OOC(CH_2)_n COOR^2$ （ここで、 R^1 及

10

20

び R^2 はメチル - 、エチル - 、プロピル - 、ブチル - またはその組合せであり、 n は 1 ないし 7 である) で示される非芳香族の、脂肪族ジエステルからなる可塑剤であることを特徴とするポリマーリチウムまたはリチウムイオン 2 次電池。

【請求項 2】

陰極と陽極との間に位置する電池用セパレータにおいて、
繊維状マトリックスコアの表面中少なくとも一面がポリビニリデンフルオライドまたはポリテトラフルオロエチレンの中から選択された多孔質ポリマーコーティング層を有し、かつ相反の両面を有する多孔質コア層よりなり、
前記繊維状マトリックスコアの表面中少なくとも一面に多孔質ポリマーコーティング層を有するセパレータでは、

(i) 前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの表面の片面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、

(i i) 前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの両表面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、または

(i i i) 前記多孔質ポリマーを、前記マトリックスコアの表面の片面に塗布し、
前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの表面のもう一方の片面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、を有し、

前記所定の可塑剤が、化学式： $R^1 OOC(CH_2)_n COOR^2$ (ここで、 R^1 及び R^2 はメチル - 、エチル - 、プロピル - 、ブチル - またはその組合せであり、 n は 1 ないし 7 である) で示される非芳香族の、脂肪族ジエステルからなる可塑剤であることを特徴とする電池用セパレータ。

【請求項 3】

陰極、陽極及び前記陰極と陽極との間に挿入されたセパレータを含むラミネート構造よりなる 2 次電池準組立体の製造方法において、

炭素材または他のリチウム - 挿入陰極、リチウム金属酸化物の陽極及び前記炭素材または他のリチウム - 挿入陰極とリチウム金属酸化物の陽極との間に挿入され表面を有する繊維状マトリックスコアの表面中少なくとも一面がポリビニリデンフルオライドまたはポリテトラフルオロエチレンの中から選択された多孔質ポリマーで塗布されたセパレータを整理して積層配列する段階と、

前記陰極、陽極及びセパレータが単一構造で接着されうるほどの十分な熱と圧力を加えて前記陰極、陽極及びセパレータをラミネートさせる段階とを含み、

前記繊維状マトリックスコアの表面中少なくとも一面が多孔質ポリマーで塗布されたセパレータでは、

(i) 前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの表面の片面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、

(i i) 前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの両表面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、または

(i i i) 前記多孔質ポリマーを、前記マトリックスコアの表面の片面に塗布し、
前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの表面のもう一方の片面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、を有し、

前記所定の可塑剤が、化学式： $R^1 OOC(CH_2)_n COOR^2$ (ここで、 R^1 及び R^2 はメチル - 、エチル - 、プロピル - 、ブチル - またはその組合せであり、 n は 1 ないし 7 である) で示される非芳香族の、脂肪族ジエステルからなる可塑剤であることを特徴とする 2 次電池準組立体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は固状の再充電形リチウムイオン電池に係り、特に機能及び製造面で改善された特性を有するセパレータに関する。

【0002】

10

20

30

40

50

【従来の技術】

全ての電池の構造は6つの構成要素、即ち陽電極、陰電極、ハウジング、セパレータ、電解質及び集電体が必ず存在する。この中、セパレータは充放電する間可逆的に移動するイオンは透過させるが、電子が極板から極板に直接流動するのを防ぐべきなので非常に重要な要素である。電子が極板から極板に直接流動すると電流の短絡が発生し、電子が回路を通して陰極から陽極に流れられなくする。通常、超薄形の膜成分に形成された再充電形リチウムイオン電池において、電極間の距離はイオン伝達が効率よく行われうるほどで可能な限り短い方がよいが、電子の流動が発生するほどに短くてはいけないことが重要である。

【0003】

セパレータはキャストフィルムから可塑剤を除去して多孔質化させた超薄形のプラスチックシートよりなる。リチウム塩は水溶液中では電極成分と反応するのが既知に知られているので通常的に非水性雰囲気が保たれる。プロピレンカーボネートまたはエチレンカーボネートのようリチウム塩溶質が易く分散されうる非極性有機溶媒が通常使用される。他の溶媒としてはテトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネート及びジエトキシエタンがある。通常の溶媒/リチウム溶質システムに関しては、“再充電形リチウム電池(周辺温度)”[“Rechargeable Lithium Batteries (Ambient Temperature)”, S. Hossain, Handbook of Batteries and Fuel Cells, D. Linden, Ed., McGraw-Hill, 2nd Ed., 1995]を参照されたい。

【0004】

米国特許第4,138,459号、3,801,404号及び3,843,761号には結晶性ポリオレフィンフィルムをその転移温度より低温で延伸させ多孔質プラスチックセパレータを製造する方法が開示されている。ポリマーをこのように延伸すればその性能は損傷される。しかし、加工の大きさを均一に制御できなくなると電極間の距離は望ましい範囲を外れる。米国特許第4,994,335号には延伸率と工程温度を精密に制御して一方向にのみ微細気孔を発生させることにより微細な原繊維を隣接した未延伸平面部分の間に2次的に連結させる延伸方法が開示されている。

【0005】

完成されたセル内で電解質とリチウム塩とが反応すれば深刻な問題が発生し、即ち前記反応により形成されるリチウムのデンドライトはセパレータの空間を充填して導電経路を生成することにより電池の短絡を発生させる。米国特許第5,427,872号には不活性ポリプロピレンまたはポリエチレン複合セパレータに反応的なデンドライトをポリフルオロエチレンのようなふっ素化されたポリマーと共に配列することによりデンドライトによる短絡を防止する方法が開示されている。気孔率は電極-保護形2次セパレータのデンドライトの浸透を防止することにより保たれる。

【0006】

他の方法として、米国特許第5,460,904号、5,296,318号及び5,429,891号にはビニリデンふっ化物(PVdF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)の共重合体よりなる自活(self-supporting)フィルムを含むセパレータが開示されている。キャストイングの前に、共重合体を中温乃至高温沸騰するジブチルフタレート(DBP)のような可塑剤溶媒及びSiO₂のような充填剤と混合する。キャストイング後にはエチルエーテルのような溶媒を用いて可塑剤を抽出、除去し、セル電解質に代替する。可塑剤に充填されていた空間はイオンの拡散を可能にする構造を有する電解質として充填される。望ましい様態において、乾いたセパレータは電解質の充填前に熱と圧力下でラミネートされることにより電極と結合されうる。

【0007】

米国特許第4,550,064号には内側から初層の表面がイミダゾリンでコーティングされてより親水性を示す微細多孔質のポリプロピレン(cellgard)またはガラス織

10

20

30

40

50

維よりなる２枚の層を含むセパレータが開示されている。これらセパレータはプロピレン／エチレン弾性体結合剤を用いて両側の電極と結合させた組合物として使用される。

【０００８】

前述したセパレータは特定の短所を有する多層セパレータが各層で電解質に対する相異なる拡散定数を示すステップ形勾配の多孔性を有する。これによりイオン伝達効率は低くなり、電池の放電率が劣り放電容量に悪影響を与えることになる。ＰＶｄＦとＨＦＰよりなるセパレータの場合には、溶媒が抽出されると材料のぜい性が生じることによりラミネート工程時に製品不良率が著しく高くなる。抽出される溶媒と可塑剤は再使用できなく、これらが混合されると廃棄上の問題が発生する。

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的はリチウム２次電池での使用に適するセパレータを提供することにある。

【００１０】

本発明の他の目的は前記セパレータを採用する固体状２次電池を提供することにある。

【００１１】

本発明のさらに他の目的は２次電池準組立体の構成方法を提供することにある。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

よって、本発明の目的は、ハウジングと、前記ハウジングに内蔵されており、炭素材または他のリチウム - 挿入陰極及びリチウム金属酸化物の陽極を含む電極と、前記ハウジングに内蔵されており、有機溶媒中に分散され、前記有機溶媒中でイオン化されうるリチウム金属塩を含む電解質溶液と、電極と電氣的に連結された集電体と、前記電極間に配置されており、その表面が繊維状マトリックスコアよりなり、前記マトリックスコアの表面中少なくとも一面がポリビニリデンフルオライドまたはポリテトラフルオロエチレンの中から選択された多孔質ポリマーで塗布されたセパレータとを含み、

前記セパレータは、

(i) 前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの表面の片面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、

(i i) 前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの両表面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、または

(i i i) 前記多孔質ポリマーを、前記マトリックスコアの表面の片面に塗布し、前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの表面のもう一方の片面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、を有し、

前記所定の可塑剤が、化学式： $R^1 OOC(CH_2)_n COOR^2$ （ここで、 R^1 及び R^2 はメチル - 、エチル - 、プロピル - 、ブチル - またはその組合せであり、 n は１ないし７である）で示される非芳香族の、脂肪族ジエステルからなる可塑剤であることを特徴とするポリマーリチウムまたはリチウムイオン２次電池により達成される。

【００１４】

さらに、本発明の他の目的は、陰極と陽極との間に位置する電池用セパレータにおいて、繊維状マトリックスコアの表面中少なくとも一面がポリビニリデンフルオライドまたはポリテトラフルオロエチレンの中から選択された多孔質ポリマーコーティング層を有し、かつ相反の両面を有する多孔質コア層よりなり、前記繊維状マトリックスコアの表面中少なくとも一面に多孔質ポリマーコーティング層を有するセパレータでは、

(i) 前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの表面の片面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、

(i i) 前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの両表面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、または

(i i i) 前記多孔質ポリマーを、前記マトリックスコアの表面の片面に塗布し、前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの表面のもう一方の片面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、を有し、

10

20

30

40

50

前記所定の可塑剤が、化学式： $R^1 OOC(CH_2)_n COOR^2$ （ここで、 R^1 及び R^2 はメチル -、エチル -、プロピル -、ブチル - またはその組合せであり、 n は 1 ないし 7 である）で示される非芳香族の、脂肪族ジエステルからなる可塑剤であることを特徴とする電池用セパレータによっても達成される。

【0015】

さらにまた、本発明の他の目的は、陰極、陽極及び前記陰極と陽極との間に挿入されたセパレータを含むラミネート構造よりなる 2 次電池準組立体の製造方法において、炭素材または他のリチウム - 挿入陰極、リチウム金属酸化物の陽極及び前記炭素材または他のリチウム - 挿入陰極とリチウム金属酸化物の陽極との間に挿入され表面を有する繊維状マトリックスコアの表面中少なくとも一面がポリビニリデンフルオライドまたはポリテトラフルオロエチレンの中から選択された多孔質ポリマーで塗布されたセパレータを整列して積層配列する段階と、前記陰極、陽極及びセパレータが単一構造で接着されうるほどの十分な熱と圧力を加えて前記陰極、陽極及びセパレータをラミネートさせる段階を含み、前記繊維状マトリックスコアの表面中少なくとも一面が多孔質ポリマーで塗布されたセパレータでは、

(i) 前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの表面の片面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、

(ii) 前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの両表面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、または

(iii) 前記多孔質ポリマーを、前記マトリックスコアの表面の片面に塗布し、
前記多孔質ポリマーに所定の可塑剤を添加した混合物を、前記マトリックスコアの表面のもう一方の片面に塗布した後、該可塑剤を除去して形成されている形態、を有し、

前記所定の可塑剤が、化学式： $R^1 OOC(CH_2)_n COOR^2$ （ここで、 R^1 及び R^2 はメチル -、エチル -、プロピル -、ブチル - またはその組合せであり、 n は 1 ないし 7 である）で示される非芳香族の、脂肪族ジエステルからなる可塑剤であることを特徴とする 2 次電池準組立体の製造方法によっても達成される。

【0016】

【発明の実施の形態】

本発明のセパレータは、プラスチック密閉容器（ハウジング）に内蔵されているリチウム 2 次電池の一構成成分であって、陽極及び陰極との間に配置されており、少なくとも一面が多孔質ホモポリマーでコーティングされた表面層を有することを特徴とする。

【0017】

また、本発明の固状 2 次電池は、ハウジングと、前記ハウジングに内蔵されており、非晶質黒鉛、コークス、繊維状炭素またはこれらの組合よりなる炭素材または他のリチウム - 挿入陰極とリチウム金属酸化物の陽極を含む電極と、前記有機溶媒中に分散されており、前記有機溶媒中でイオン化されうるリチウム金属塩を含む電解質溶液と、電氣的に接続されて電極と接するように配置された集電体と、前記電極間に配置されており、少なくとも一面が多孔質ホモポリマーでコーティングされた表面層を有する繊維状マトリックスコアよりなる構造を有するセパレータを含むことを特徴とする。

【0018】

さらに、セパレータを製造する方法において、繊維状ポリマーコアマトリックスを非芳香族溶媒である低沸点の可塑剤及びアセトンを含む第 2 ポリマー混合物としてコーティングした後、真空中で加熱して可塑剤を除去することによりリチウム塩イオンに対して導電性の微細多孔質層を形成する。

【0019】

さらにまた、本発明の 2 次電池の基本的な単位構造である単位 2 次電池の製造方法は、炭素材または他のリチウム - 挿入陰極、リチウム金属酸化物の陽極及び前記陽極と陰極との間に挿入されたセパレータを含むラミネート構造よりなる単位 2 次電池の製造方法において、前記炭素材または他のリチウム - 挿入陰極とリチウム塩が含まれたポリマー陽極との間に、表面を有する繊維状マトリックスコアの表面中少なくとも一面が多孔質ポリマーで

10

20

30

40

50

塗布されてなる多孔質ポリマーコーティング層を有するセパレータを挟んで積層配列した後、前記陰極、陽極及びセパレータが単一構造で接着されうるほどの十分な熱と圧力を加えて陰極、陽極及びセパレータをラミネートさせることを特徴とする。

【0020】

通常、電池の他の様態はリチウム2次電池のラミネート構造に他の陽極を追加するが、これによると陰極の外側面上に第2セパレータを置き、第2陽極層をよく整列して積層することにより+ s - s + + s - s + (ここで、+は陽極、-は陰極、そしてsはセパレータを各々示す)の構造で示される二元的な構造を形成する。層等の厚さは陰極と陽極との比電荷容量(specific charge capacity)に合うように調節される。

10

【0021】

固状のリチウムイオン2次電池におけるセパレータは電池の適切な機能の行い面のみならずその製造面でも非常に重要である。陰極、陽極及びセパレータを並列に連結することにより連続的な充放電サイクルが進行される間、イオンが電極間を前後方向に自在に流動できるようにする製造方法が本分野で多く知られている。例えば、層等を配列した後、コイル状できつく巻いたり機械的に圧着して巻き戻せる。しかし、理想的には高弾力構造を有する安定したラミネートは余程使用範囲が広く、電池の構成要素を含むハウジングの形において相当な柔軟性を提供する。従って、ラミネート工程が進行される間、セパレータが破損され電池に短絡を起こす傾向があるため従来の技術によるラミネート構造は主な研究対象として残っている。前記セパレータの破損とはセパレータにクラックが発生したりセパレータが圧着されることを意味する。セパレータの破損を防止するため減圧状態でラミネートする場合には各層が分離されたり層間境界面が不連続的に接合され電池の効率が急激に減少される。

20

【0022】

本発明のセパレータは繊維状ホモポリマーの内部コアマトリックスと第2ホモポリマーよりなる外装用コーティングの2つの部分よりなる。コアマトリックスは多数の供給業者(例、Web Dynamics、Hollingsworth/Voss等)により供給される予め形成されたロールの形に製造された布状複合材料(fabric-like composite)である。このような物質は約0.1ミクロンの直径及び約1.5ミクロンの長さを有するように微細に粉碎された微細ポリマー繊維よりなる。構造的には、前記マトリックス繊維は不規則的に配列して繊維体全体に亘って微細気孔を形成する。このようなマトリックスは紙の製造と類似した方法により作動中のコンベヤートラック上に所望の厚さで繊維を置いてローラーを用いて前記繊維をシートで圧着することにより製造される。これと異なって、繊維シートをメルトブローさせることもできる。生成される繊維マトリックスは望ましくは厚さが0.75~5.0milであり、密度は約15~50g/sq.である。

30

【0023】

セパレータ繊維のホモポリマーはポリエチレン、ポリプロピレンまたはポリビニルアルコールから選択され、通常の方法により製造される。繊維は大部分無作為に配置された高分子量重合体のストランドよりなる。理論上ではホモポリマーの組合物が使用されうる。シートで予め形成された、商業的に入手しやすいホモポリマーは単価が非常に安く、製品規格に符合されるように製造されると電池に適用する際良好な量産性を提供する。繊維マトリックスは強度及び弾性に優れ、よって破損に対する耐性に優れる。ラミネートでの良好な接着性はセパレータの繊維マトリックス上に調整された第2ポリマーのコーティングにより提供される。

40

【0024】

コーティングポリマーの選択は下部のマトリックス物質の組成により大きく変わる。ポリエチレンまたはポリプロピレン繊維が使用された場合にはポリビニリデンジフルオライドのホモポリマーコーティングが望ましい。ポリビニルアルコールコアにおいてはカイナルラテックスミルク(Kynar Latex milk:Elf-Atocchem製)ま

50

たはテフロン分散液（例：D u p o n t T - 3 0）が望ましい。基本的に要求されるのはコーティングが多孔質或は多孔質化できてイオンを輸送すべきである。通常的に粉末のホモポリマーがアセトンのような有機溶媒に分散される。可塑剤を加え、混合物を繊維性コアに塗布する。アセトンキャリアが蒸発されるとポリマー薄膜が残る。次いで、可塑剤を真空下で加熱して除去する。約55～160の温度ではセパレータが損傷されなく使用されう。

【0025】

本発明の可塑剤は化学式： $R^1 - OOC(CH_2)_nCOOR^2$ （ここで、 R^1 及び R^2 はメチル -、エチル -、プロピル -、ブチル - またはその組合せであり、 n は1ないし約7である）で示される非芳香族の、脂肪族ジエステルである。通常、望ましい可塑剤は沸点が低いので（減圧状態で75未満）、真空下で少し加熱してもすぐ除去されう。本発明のこのような特徴は通常の方法に比べて3つの利点を有する。第1、溶媒の抽出段階が不要である。第2、可塑剤を回収して再使用できる。第3、溶媒の抽出が略されるので最終セパレータでの硬質性またはぜい性の原因となるどんな溶媒の硬化も防げる。蒸発性及び有用な可塑性以外にも、可塑剤はコーティング層全体に亘って均一で微細に分散されるべきであり、可塑剤が除去されることにより極微細気孔のネットワークを通してコーティング層はイオンを透過させう。任意で電解質溶液に含まれたリチウム塩がホモポリマー、可塑剤、アセトン混合物に含まれうるのでホモポリマーコーティング中の可塑剤が除去されることによりリチウム塩の均一な分散が行われ、引続きラミネーションが進行される。

【0026】

商業的に入手可能な多種のポリマーマトリックスシートは粗い面と滑らかな面の両面を有するように製造される。粗い面にまずコーティングポリマーを塗布した後、返して滑らかな面をコーティングすることが必須である。もし、前述と反対の順番にコーティングを行うとコーティングが適切な接着性を有しなくなりコアマトリックスから分離される。本発明者等は特定の理論に基づかなかったが、粗い面に第2ホモポリマーを固く付着させた後、ホモポリマーが滑らかな面を通して下部にあるコアマトリックスに実質的に浸透することにより反対面にコーティングが塗布されるように親和性界面及び結合面を形成する。

【0027】

コーティングの塗布はドクターブレードを用いたスプレッド法、キャストリング法、ローリング法または制御されたスプレー法を含むどんな方法でも行われう。産業上の実用性面では粗い面から十分な浸透時間を有して連続的にローリングしたりスプレーすることが最も実用的である。コーティングにおいては、コーティング混合物の成分比がコーティングされた構造体の多孔性及び接着性に影響を与える。グラフ上では電池が2Cで持続的に30%の放電率を示す最上の結果を得ようとすればホモポリマー対可塑剤の比率が2:1～1:10ほどであることが望ましく、ホモポリマー/可塑剤対アセトンの比率は約1:5～2:1ほどである（実施例参照）。前記比率はw/wで示される。 TiO_2 または SiO_2 のような充填剤は物質に強度を提供するコーティングでは不要なのが明白である。

【0028】

本発明のセパレータと共に使用されう第2電池構成要素にはプラスチック電極及びセパレータ物質を使用する固状（乾式）リチウムイオン電池分野で示されている通常の電極、電解質及び集電体システムがある。電解質溶液において、通常のリチウム塩には $LiPF_6$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ が含まれる。最も望ましい塩は $Li[N(SO_2C_2F_5)_2]$ である。リチウム金属イオン塩の分散に使用される通常的な溶媒システムにはジエチル及びジメチルカーボネートまたはその混合物、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタン及び他のリチウム金属塩をイオン化させう有機溶媒がある。通常的に、粘度の低い溶媒がイオン移動及び拡散を易くするので望ましい（望ましい粘度の範囲は25の状態度で0.5cP未満）。リチウム塩は水性雰囲気では非常に不安定なので吸収性が重要である。適当な溶媒は

水分含有量が10%未満のことが望ましい。

【0029】

固体状リチウムイオン電池で電極は多孔質プラスチック薄膜シート内に分散されたりチウム化合物から製造される。電気化学的に親和力のある全ての陽極材及び陰極材が電池構成において本発明のセパレータを利用しうる。通常的に固体状リチウムイオン電池において陽極には結合剤を添加または添加しないリチウム塩が分散されている。その例としてはLiMOがあるが、ここでMOは適当な原子価を有するCo、Ni、MnまたはVの金属酸化物である。本発明のセパレータと共に使用するに適当な陽極を製造する通常の方法が本明細書で参考資料として引用されている米国特許第5,296,318号、4,550,064号、5,260,148号、5,518,841号、5,380,606号に開示されている。

10

【0030】

固状リチウムイオン電池で陰極は通常的に各種形態のドーピングされた黒鉛またはドーピングされたコークスよりなる炭素材物質である。リチウムイオンを炭素材物質に挿入して化学量論的LiC₆を作り出す。米国特許第5,219,680号には非晶質炭素をポリマー予備混合物に混入した後、金属性集電体部材の回りに重合させ前述したような電極を製造する方法が開示されている。米国特許第5,514,490号には燐酸チタン層にLiを挿入する通常の陰極が開示されている。本発明のセパレータと共に使用されるさらに他の形の陰極としては、米国特許第5,401,598号に開示されたような、低密度及び特定のラマン・スペクトルを有する非結晶性炭素がある。望ましい炭素材または他のリチウム-挿入陰極物質は多孔質ホモポリマーマトリックスに分散された繊維化されたコンパクトな黒鉛である。前述した特許等は本明細書に参考資料として引用されている。また、陽極及び陰極物質はHossonの上記著書(supra)に詳しく記載されている。本発明の電池に有用な集電体の材料は通常金属である。望ましい集電体には通常多数の孔が開けられている。

20

【0031】

分散された活性物質を運搬する液状のプラスチック電極が集電体の表面上にコーティングまたは散布される。微細孔が開けられているポリマーを通して両面上にポリマーを溶解させると強度が補強され、マルチセル構造においては各集電体の金属端子に対して2面の電流収集表面が提供される。

30

【0032】

図1は本発明のセパレータが含まれている2次電池のデザインを示す。2次電池10は陽極集電体A1、14を含む陽極層15及び陰極集電体C1、13を含む陰極層16よりなり、相面する陰極層16及び陽極層15との間にセパレータが挿入され電池が短絡されるのを防止する。同様に、陰極集電体13も2層の陰極プラスチック16でコーティングされている。通常、セパレータを挿入しない多数の陰極または陽極が陰極同士または陽極同士で相面するように積層しうる。実質的に一列に配列される際、通常のラミネートにより多層の単一または二重構造をラミネートしうる。

【0033】

本発明のセパレータはこのような条件下では破損されなく、刃でラミネートを切断してもエッジの損傷やこれに因した電池の短絡が発生しない。従って、多様な形の電池の構成要素等が簡便に得られる。ラミネートが相当に柔軟な状態を保つため電池の構成要素は活性化以降に電解質を含有した状態で水分の浸透や電解液の損失が防げるプラスチックパックや他の材質よりなる容器に埋込まれる。従って、電力の供給されるべき製品の多様な構造に応じてそれに適する形の電力ソースに作られうる。数多くの再充電サイクルに因して電池の寿命は電力の供給される製品自体の寿命ほど長く、或はさらに長くなる見込みである。

40

【0034】

本発明のシステムのさらに他の利点は安定したラミネートの使用に応じるものであって、付随的な力学的制限が不要なのである。即ち、今まで電池のハウジングは金属で作られ電

50

池の全体的な重量に大きく影響を与えて来た。安定したラミネート形である本発明のセパレータを利用すると製品自体の構造が電池のハウジングの役割をするので重量が重い別の構成要素が追加される負担がない。

【0035】

実質的な構造においては、短い金属端子をラミネートの末端以上に延長して回路結合用端子に使用されうる。普通の電極は従来の回路手段により相互連結されうる。本発明のさらに他の利点は以下の実施例により明白になる。

【0036】

【実施例】

本発明の方法によるセパレータを下記のように製造した。基材となるポリエチレン不織布繊維シート (Web Dynamics、P x 0074) を供給業者から購入した。製品規格によれば前記シートは厚さが 2.5 mils であり、気孔の大きさは 0.1 mm を越えない。この製品は一面は粗く、他面は滑らかな面で形成されている。この物質の密度は実験結果 28 g/m^2 であった。これら繊維シートを S T E T により製造した。 10

【0037】

ホモポリマーコーティング段階は 12 インチロールの状態で購入可能なローリングされた繊維シートの約 12 フィートに達する断面上で行われた。15 g の K y n a r 7 4 1 (ポリビニリデン・ジフルオライド・ホモポリマーの商標名)、30 g のジエチルスクシネート (可塑剤) 及び 150 ml の試薬用アセトンを含むコーティング混合物を製造した。この混合物を密閉された容器内で 70 に加熱して成分等を溶解し、常温で冷却した。 20

【0038】

ローリングされた繊維シートの断片を滑らかな面がガラスに向かうように平らなガラス板上に置いた。多量のコーティング混合物 (約 75 ml) を繊維シート上に浴びせてローラーを以って表面にスムーズに分散させる。大気中で乾燥させた後にシートを返してコーティング溶液を滑らかな面に塗布した。コーティング量は 100 g/m^2 であり、基材の厚さは 2.5 mils であり、コーティングの厚さは 3.0 mils であった。

【0039】

このように製造されたセパレータを次のような方法で固状のリチウム電池に挿入した。陽極はセパレータにコーティングされたホモポリマーと組成が類似したマトリックスに分散された 65% の LiMn_2O_4 (Chemetal) よりなる。また、プラスチック電極は 5.4% のカーボンブラック (Carbon black: Super P 商標名) を含むことにより伝導性が改善された。次いで、陽極端子をアルミニウム Ex - wet 集電体の両面にラミネートした。 30

【0040】

陰極は陽極と類似したマトリックス内に分散された 65% の黒鉛 (M C M B 2 5 2 8、Osaka Gas 製) よりなる。次いで、陰極端子を銅 Ex - wet 集電体の両面にラミネートした。

【0041】

引続き、陽極板、セパレータ、陰極板、第 2 セパレータ及び第 2 陽極板の順に配列して電池デュプレックスモードに組立てた。この構成物等にローラーの全力を加えてラミネートさせ融合することにより連続的に結合された単一構造を成した。適当な端子を前記構造に溶接し真空中で加熱して残る可塑剤を除去した。 40

【0042】

水分が除去された雰囲気中で結合された電池構造に電解質を装填した。電解質の組成はエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとが 2:1 のモル比で混合され、 LiPF_6 が 1 mol/l 混合されている。完全な電解質溶液は三菱化学株式会社から購入しうる。次いで、電池構造をアルミニウム処理された柔軟なプラスチックハウジングに入れて有効な溶媒の損失及び水分浸透を防止した。

【0043】

アービン充放電器を用いて本発明の電池に対して下記のようなテストを実施した。15 m 50

Aの定電流で10時間に亘って最終電圧が4.3Vとなる条件として電池を充電した。追加に2時間の間4.3Vのポテンシャルを一定に保って定電圧充電をした。2時間の休止期間後に電池を15mAで3.0Vまでに放電させた。

【0044】

第2充電サイクルにおいて、47mAの電流で4.3Vまでに定電流として充電し、追加に2時間の間定電圧充電を行った。平衡状態を保ってから電池を3.0Vまでに190mAの電流として放電した後、再び平衡状態を保ってから電流を段階的に低くしながら放電させた。図2は電池の各種パラメーターを複合的に示したグラフであり、図3は電圧を時間に対して示したグラフである。また、図4は時間に対する充放電電流を示したグラフであり、図5は同一な時間間隔に対する充放電容量を示したグラフである。

10

【0045】

このようなデータを用いて図6のグラフを作成した。その結果、2Cの放電率では電池の定格容量の30%が放電され、1Cの比率では定格容量の80%が放電された。1Cまたはそれより小さな放電率では電池容量を実質的に完全に利用しうることがわかる。追加に42時間の充放電サイクルが反復実施され、この間にもセパレータの欠陥に因した不良は発生しなかった。

【0046】

【発明の効果】

以上述べたように反復される電池構造では損傷されない機能性電池が再生製造されうる反面、従来の物質を使用する他のセパレータを使用する構造及びデザインは製品不良を起こす恐れが高く、ラミネート工程時にセパレータにクラックと裂傷を発生させ短絡を起こす。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】通常のプラスチック電池の横断面図である。

【図2】各種電池の充放電パラメーターを示す四角の線形グラフである。

【図3】各種電池の充放電パラメーターを示す四角の線形グラフである。

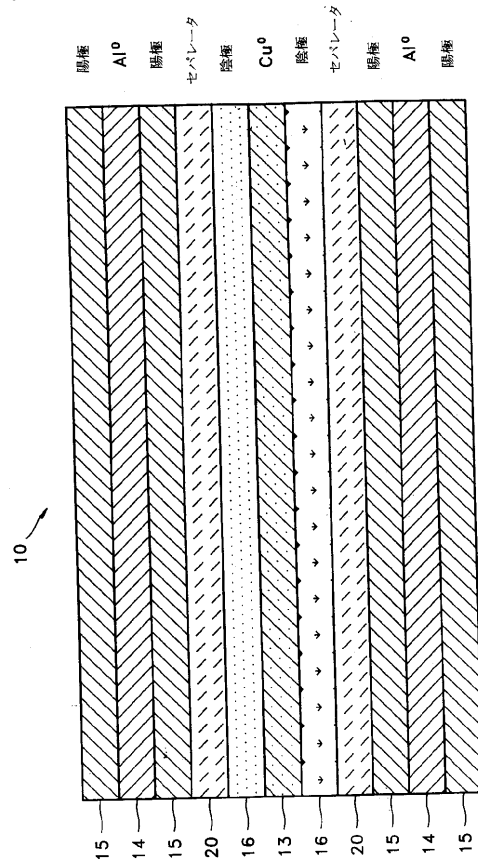
【図4】各種電池の充放電パラメーターを示す四角の線形グラフである。

【図5】各種電池の充放電パラメーターを示す四角の線形グラフである。

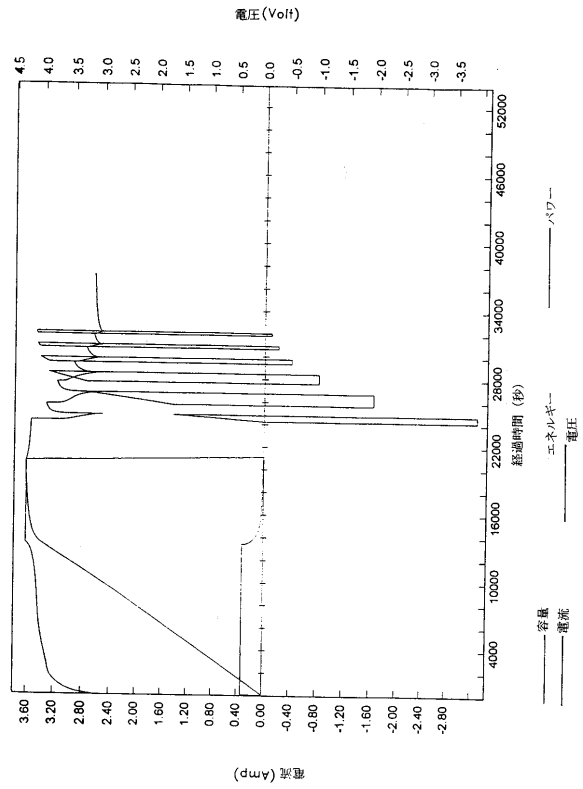
【図6】図2～図5から誘導された点を連結したグラフ(signature curve)を示したグラフである。

30

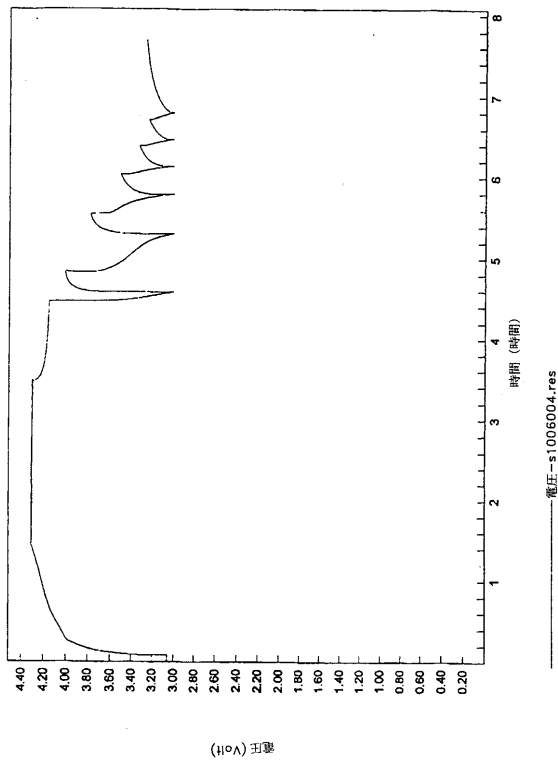
【図 1】



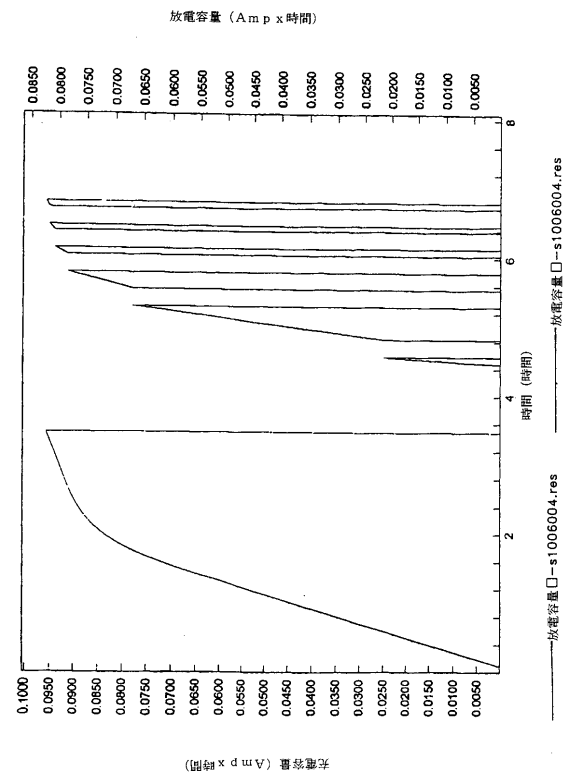
【図 2】



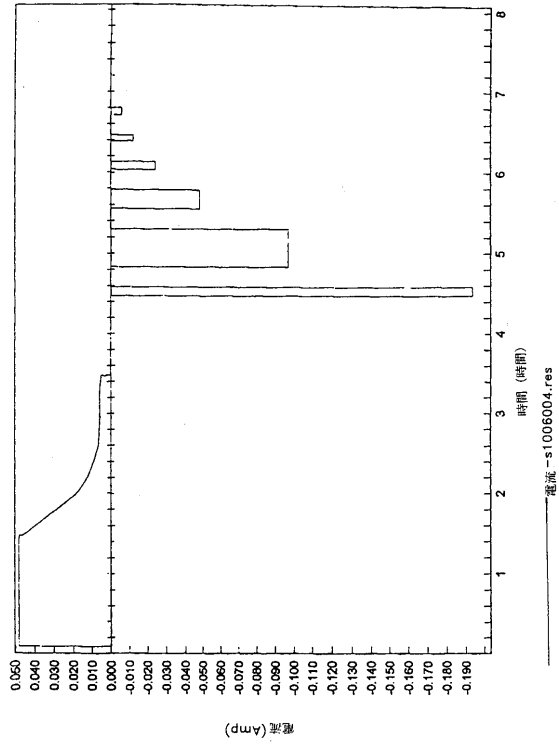
【図 3】



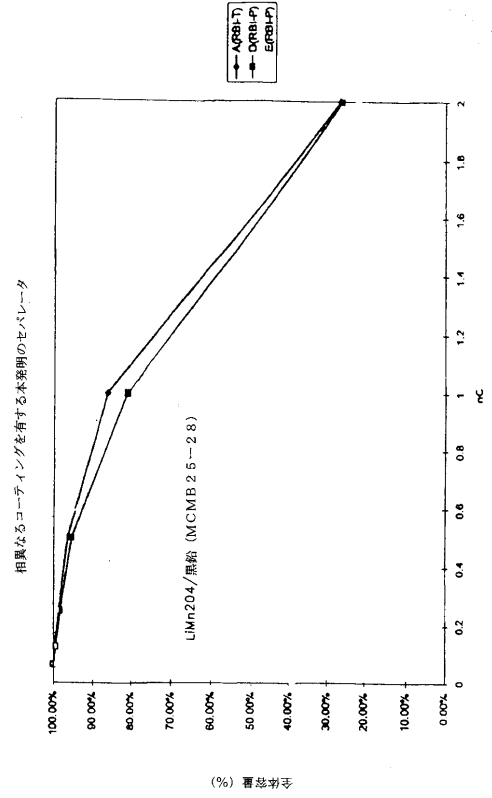
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 ジャクソン シー . マー
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 5 6 2 ミドルトン シダートライル 3 2 1 4
- (72)発明者 シッド メガヘッド
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 1 1 メディソン マウンドストリート 1 4 1 3
- (72)発明者 トーマシー ジェー . スタコビエック
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 1 1 メディソン ルイシットロード 5 8 0 6
- (72)発明者 シャーレイ エイ . カーネン
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 0 4 メディソン デビジョンストリート3 1 6 5
- (72)発明者 ダニエル エイ . シュナイダー
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 1 9 メディソン サウザンオークブレース 7 3 2
1
- (72)発明者 ジョセフ ピー . ネスレア
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 5 9 3 ベロナ アспенアベニュー 6 1 6

審査官 高木 正博

- (56)参考文献 特開平10 - 172606 (JP, A)
特開平08 - 096788 (JP, A)
米国特許第05456000 (US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
H01M 10/36 - 10/40
H01M 2/16