

(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2010-146901

(P2010-146901A)

(43) 公開日 平成22年7月1日(2010.7.1)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
HO 1 M	4/02	(2006.01)	HO 1 M	4/02	Z	5HO 1 7
HO 1 M	4/13	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 O 1	5HO 4 O
HO 1 M	4/139	(2010.01)	HO 1 M	4/02	1 O 8	5HO 5 O
HO 1 M	4/04	(2006.01)	HO 1 M	4/04	1 O 1 Z	
HO 1 M	4/62	(2006.01)	HO 1 M	4/62	Z	
審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 24 頁) 最終頁に続く						

(21) 出願番号	特願2008-324131 (P2008-324131)	(71) 出願人	000003997
(22) 出願日	平成20年12月19日 (2008.12.19)		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	110000671
			八田国際特許業務法人
		(72) 発明者	井上 志保
			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	堀江 英明
			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	保坂 賢司
			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
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 電極およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】集電体および活物質層間の接触抵抗を低減させるとともに、集電体と活物質層との密着性を向上させること。

【解決手段】導電性を有する樹脂層を含む集電体と、前記樹脂層上に形成されてなり、活物質および結着高分子材料を含む活物質層と、を有し、前記活物質層に前記樹脂層が融着されてなる、電極。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性を有する樹脂層を含む集電体と、前記樹脂層上に形成されてなり、活物質および結着高分子材料を含む活物質層と、を有し、前記活物質層に前記樹脂層が熱融着されてなる、電極。

【請求項 2】

前記樹脂層に含まれる高分子材料の軟化点が前記結着高分子材料の融点よりも低い、または前記結着高分子材料が熱硬化性である、請求項 1 に記載の電極。

【請求項 3】

前記高分子材料が、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、およびポリフッ化ビニリデンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 または 2 に記載の電極。

10

【請求項 4】

前記結着高分子材料が、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデン、エポキシ樹脂、および合成ゴムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 5】

前記集電体の一方の面に電氣的に結合した正極材と、反対側の面に電氣的に結合した負極材とを有する双極型である、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 6】

前記集電体が、3 層以上の樹脂層の積層体である、請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の電極。

20

【請求項 7】

前記積層体の活物質層と接する側の層に含まれる高分子材料の軟化点が最外層に挟まれる内層に含まれる高分子材料の軟化点よりも低い、請求項 6 に記載の電極。

【請求項 8】

前記集電体の体積抵抗率は $10^2 \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲である、請求項 5 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の電極。

【請求項 9】

請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の電極を用いる電池。

30

【請求項 10】

請求項 9 に記載の電池が複数個接続された組電池。

【請求項 11】

請求項 9 に記載の電池、または請求項 10 の組電池を、モータ駆動用電源として搭載する車両。

【請求項 12】

導電性を有する樹脂層を含む集電体の樹脂層上に活物質および結着高分子材料を含む活物質層を形成する第一工程と、

前記樹脂層と前記活物質層とを熱融着する第二工程と、を含む、電極の製造方法。

40

【請求項 13】

前記結着高分子材料が熱可塑性の場合、前記第二工程における熱融着温度を $T^\circ\text{C}$ 、前記樹脂層に含まれる高分子材料の軟化点を $T_b^\circ\text{C}$ 、前記結着高分子材料の融点を $T_a^\circ\text{C}$ とすると、 $T_b - 10 < T < T_a$ であり、

前記結着高分子材料が熱硬化性の場合、前記第二工程における熱融着温度を $T'^\circ\text{C}$ 、前記樹脂層に含まれる高分子材料の軟化点を $T_b'^\circ\text{C}$ とすると、 $T_b' - 10 < T'$ である、請求項 12 に記載の電極の製造方法。

【請求項 14】

前記第一工程は、転写、または前記樹脂層に高粘度活物質層前駆体を設置することにより、前記活物質層を前記樹脂層上に形成させる、請求項 12 または 13 に記載の電極の製

50

造方法。

【請求項 15】

前記集電体が 3 層以上の樹脂層の積層体であり、

前記第二工程における熱融着温度が、前記積層体の最外層に挟まれる内層に含まれる高分子材料の軟化点よりも低い、請求項 12～14 のいずれか 1 項に記載の電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電極およびその製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護のため二酸化炭素排出量の低減が切に望まれている。自動車業界では、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）の導入による二酸化炭素排出量の低減に期待が集まっており、これらの実用化の鍵を握るモータ駆動用二次電池の開発が鋭意行われている。二次電池としては、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に注目が集まっている。

【0003】

リチウムイオン二次電池は、一般に、バインダを用いて正極または負極活物質等を集電体に塗布して電極を構成する。

20

【0004】

このようなリチウムイオン二次電池においては、従来、集電体として金属箔が用いられてきた。近年、金属箔に代わって樹脂を含む導電性集電体を用いられる（例えば、特許文献 1 参照）。このような樹脂を含む導電性集電体は、金属箔に較べて軽量であり、電池の出力向上が期待される。

【特許文献 1】特開昭 61-285664 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来の樹脂を含む導電性集電体を用いた電極においては、樹脂を含む導電性集電体および活物質層間の接触抵抗が高くなるという問題があった。また、例えばリチウムイオン二次電池では、充電および放電過程において、正極および負極活物質中へのリチウムイオンの吸蔵、放出によって正極および負極活物質層の膨張、収縮が起こり、発生する応力により集電体と活物質層が剥離するという問題があった。

30

【0006】

そこで本発明は、集電体と活物質層との密着性を向上させるとともに、集電体および活物質層間の接触抵抗を低減させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、上記の課題に鑑み、鋭意研究を積み重ねた結果、導電性を有する樹脂層を含む集電体の樹脂層に活物質層が熱融着した電極が上記課題を解決し得ることを見出し、本願発明を完成させた。

40

【発明の効果】

【0008】

本発明の電極においては、樹脂層と活物質層とが熱融着するので、集電体と活物質層との密着性が向上し活物質層が剥離することを防止できると共に、集電体および活物質層間の接触抵抗が低減する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

まず、本発明の好ましい実施形態である双極型リチウムイオン二次電池用電極について

50

説明するが、以下の実施形態のみには制限されない。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明の都合上誇張されており、実際の比率とは異なる場合がある。

【0010】

図1は、本発明の好適な一実施形態（以下、第一実施形態とも称する）である双極型リチウムイオン二次電池用電極を示す概略図である。双極型電極1は、集電体11の片面に正極（正極活物質層）13を設け、もう一方の面に負極（負極活物質層）15を設けた構造を有している。そして、集電体11は、正極活物質層および負極活物質層に熱融着により接着している。集電体が活物質層に熱融着で結合することで活物質層－集電体間の抵抗を下げる事が可能となり、また、活物質層－集電体間の剥離強度が向上する。第一実施形態においては、集電体は導電性を有する樹脂層から構成される。

10

【0011】

熱融着とは、例えば、高分子材料の軟化点付近よりも高い温度において、数秒～数時間熱をかけることによって高分子材料が軟化し、基材に接着している状態である。

【0012】

双極型でない通常の電池の集電体は、集電体の端部に取り付けられたタブを通じて電荷の受け渡しが行われ、集電体は負極側で発生した電荷をタブに集める、またはタブから供給された電荷を正極側に伝達する機能を有する。したがって、集電体は、電荷が移動する水平方向（面方向）の電気抵抗が低い必要があり、水平方向の電気抵抗を低減するために、ある程度の厚みを有する金属箔が用いられている。一方、双極型電池の集電体においては、通常の電池と異なり、負極側で発生した電荷は、集電体の反対側に存在する正極に直接供給される。このため、電流が双極型電池の構成要素の積層方向に流れ、水平方向への流れを必要としない。したがって、水平方向の電気抵抗を低減するために、集電体として必ずしも従来のような金属箔を用いなくてもよく、本電極を好適に用いることができる。さらに、双極型電極に導電性を有する樹脂層を含む集電体、好ましくは導電性を有する樹脂層からなる集電体を適用することによって、電池の軽量化を図ることができる。電極を軽量化することにより、電池に適用した場合に高出力密度化が図れるという点で有利である。以上の理由により、本実施形態の電極は、双極型電極であることが好適である。本実施形態の電極が双極型電極である場合、集電体の体積抵抗率が、 $10^2 \sim 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲であることが好ましい。体積抵抗率がかような範囲にあれば、双極型電池の集電体として適切である。

20

30

【0013】

次に電極を構成する各要素について説明する。

【0014】

（集電体）

集電体2は、導電性を有する樹脂層を少なくとも1つ含む。樹脂層は、活物質層と熱融着するために、活物質層と接する側、すなわち集電体の最外層の少なくとも1方が樹脂層となる。集電体は、少なくとも樹脂層を必須に含めばよく、具体的には、1以上の樹脂層からなる集電体、樹脂層および金属箔の積層体等が挙げられる。好ましくは、軽量化の観点から、1以上の樹脂層（単一の樹脂層または2以上の樹脂層の積層体）からなる集電体である。

40

【0015】

樹脂層は、必須に高分子材料を含む。樹脂層が導電性を有するには、具体的な形態として、1）高分子材料が導電性高分子である形態、2）樹脂層が導電性フィラーを含む形態が挙げられる。

【0016】

導電性高分子は、導電性を有し、電荷移動媒体として用いられるイオンに関して伝導性を有さない材料から選択される。これらの導電性高分子は、共役したポリエン系がエネルギー帯を形成し伝導性を示すと考えられている。代表的な例としては電解コンデンサなどで実用化が進んでいるポリエン系導電性高分子を用いることができる。具体的には、ポリ

50

アニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアクリロニトリル、ポリオキサジアゾール、またはこれらの混合物などが好ましい。電子伝導性および電池内で安定に使用できるという観点から、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、がより好ましい。

【0017】

導電性フィラーは、導電性を有し、電荷移動媒体として用いられるイオンに関して伝導性を有さない材料から選択される。また、導電性フィラーは、印加される正極電位および負極電位に耐えうる材料から選択される。具体的には、アルミニウム粒子、SUS粒子、グラファイトやカーボンブラックなどのカーボン粒子、銀粒子、金粒子、銅粒子、チタン粒子などが挙げられるが、これらに限定されるわけではない。これらの導電性フィラーは1種単独で用いられてもよいし、2種以上併用してもよい。また、これらの合金粒子が用いられてもよい。導電性フィラーは、前述の形態に限られず、カーボンナノチューブなど、いわゆるフィラー系導電性樹脂組成物として実用化されているものを用いてもよい。

【0018】

樹脂層における導電性フィラーの分布は、均一でなくてもよく、樹脂層内部で粒子の分布が変化していてもよい。複数の導電性フィラーが用いられ、樹脂層内部で導電性フィラーの分布が変化してもよく、例えば、正極に接する部分と負極に接する部分とで、好ましい導電性フィラーを使い分けてもよい。正極側に用いる導電性フィラーとしては、導電性の観点からアルミニウム粒子、SUS粒子、金粒子およびカーボン粒子が好ましく、カーボン粒子がより好ましい。負極に用いる導電性フィラーとしては、導電性の観点から銀粒子、金粒子、銅粒子、チタン粒子、SUS粒子、およびカーボン粒子が好ましく、カーボン粒子がより好ましい。カーボンブラックやグラファイトなどのカーボン粒子は電位窓が非常に広く、正極電位および負極電位の双方に対して幅広い範囲で安定であり、さらに導電性に優れている。また、カーボン粒子は非常に軽量なため、質量の増加が最小限になる。さらに、カーボン粒子は、電極の導電助剤として用いられることが多いため、これらの導電助剤と接触しても、同材料であるがゆえに接触抵抗が非常に低くなる。なお、カーボン粒子を導電性フィラーとして用いる場合には、カーボンの表面に疎水性処理を施すことにより電解質のなじみ性を下げ、集電体の空孔に電解質が染み込みにくい状況を作ることでも可能である。

【0019】

導電性フィラーの平均粒子径は、特に限定されるものではないが、通常、10nm～100μmである。なお、本明細書中において、「粒子径」とは、活物質粒子の輪郭線上の任意の2点間の距離のうち、最大の距離Lを意味する。「平均粒子径」の値としては、走査型電子顕微鏡(SEM)や透過型電子顕微鏡(TEM)などの観察手段を用い、数～数十視野中に観察される粒子の粒子径の平均値として算出される値を採用するものとする。

【0020】

また、樹脂層が導電性フィラーを含む形態の場合、樹脂層を形成する高分子材料は、当該導電性フィラーを結着させる導電性のない高分子材料を含むことが好ましい。樹脂層の構成材料として高分子材料を用いることで、導電性フィラーの結着性を高め、電池の信頼性を高めることができる。高分子材料は、印加される正極電位および負極電位に耐えうる材料から選択される。また、活物質層に熱融着するために、集電体に含まれる導電性のない高分子材料は、熱可塑性であることが好ましい。

【0021】

導電性のない高分子材料の例としては、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)等のポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリエーテルニトリル(PEN)等のポリエステル；ポリイミド(PI)；ポリアミド(PA)；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)；スチレンブタジエンゴム(SBR)；ポリアクリロニトリル(PAN)；ポリメチルアクリレート(PMA)；ポリメチルメタクリレート(PMMA)；ポリ塩化ビニル(PVC)などが挙げられる。これらの高分子材料は、1種単独で用いてもよいし、2種併用してもよい。中でも、ポ

リオレフィン、ポリエステル、ポリイミド、ポリアミド、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。これらの材料は熱を加えることで融解し易く、活物質層に融着することが容易であり、さらに電位窓が非常に広く正極電位、負極電位双方に安定である。また軽量であるため、電池の高出力密度化が可能となる。

【0022】

導電性高分子材料の軟化点は、50～400℃であることが好ましく、100～200℃であることがより好ましい。また、導電性のない高分子材料の軟化点は、50～400℃であることが好ましい。また、活物質層に含まれる結着性高分子材料が熱可塑性樹脂である場合には、100～200100～200℃であることがより好ましい。かような範囲であれば、熱融着が行いやすく製造時の生産性が向上するため好ましい。なお、本明細書において、軟化点は、JIS K7206（1999）ピカット軟化温度試験方法によって測定された値を採用する。高分子材料が2種以上の高分子の混合物である場合には、混合物の軟化点を測定し、この値を軟化点とする。これは、下記結着高分子材料の軟化点においても同様である。

10

【0023】

樹脂層における、高分子材料と導電性フィラーとの比率は、特に限定されないが、好ましくは、高分子材料および導電性フィラーの合計に対して、2～90質量%、より好ましくは10～50質量%の導電性フィラーが存在する。十分な量の導電性フィラーを存在させることにより、集電体における導電性を十分に確保できる。

【0024】

樹脂層に用いられる高分子材料は、正極および負極を構成する結着高分子材料を考慮して適宜選択すればよい。好ましくは、樹脂層に含まれる高分子材料の軟化点が、活物質層に含まれる結着高分子材料の融点よりも低い、または活物質層に含まれる結着高分子材料が熱硬化性である。電極を互いに結着させている結着高分子材料が溶解すると、電極内の活物質もしくは導電助剤の接触が低下し、電極の抵抗が増大して、電池の性能が劣化する虞れがある。このため、樹脂層に含まれる高分子材料の軟化点が活物質層に含まれる結着高分子材料の融点よりも低い高分子材料／または結着高分子材料として熱硬化性材料を選択し、熱融着温度を適切に設定することが好適である。かような材料の選択および熱融着温度の設定によって、活物質層に集電体を熱融着する際、活物質層中の結着高分子は溶解することなく、樹脂層中の高分子材料のみが融解して、集電体が活物質層と十分融着できる。ゆえに、電極内の粒子間の抵抗の増大を防ぐことができ、また熱融着が適切に行われるため、電極－導電性高分子膜の間の接触抵抗が低くなり、電池の高出力化が可能になる。この際の適切な熱融着温度については、後述する。好適には、樹脂層に含まれる高分子材料の軟化点が、結着高分子材料の融点よりも10～100℃低いことが好ましく、10～55℃低いことがより好ましい。ただし、これは材料によって変わってくる。

20

30

【0025】

なお、集電体の両面に活物質層が形成される場合において、各々の活物質層に用いられる結着高分子材料が異なる場合には、融点が高いほうの結着高分子材料の融点を基準として、該融点よりも低い軟化点を有する樹脂層の高分子材料が選択されることが好ましい。また、集電体が多層の樹脂層から構成される場合、集電体の活物質層と接する側の層の高分子材料の軟化点を基準として、これよりも軟化点の高い結着高分子材料が選択されることが好ましい。なお、集電体が2層以上の樹脂層の積層構造を有し、2つの集電体最外層で軟化点の異なる高分子材料が使用され、かつ集電体の両面に活物質層が存在する場合、最外層に含まれる高分子材料のうち、軟化点の高いほうの高分子材料の軟化点を基準として、該軟化点よりも高い融点を有する結着高分子材料が選択されることが好ましい。

40

【0026】

上記集電体には、導電性フィラーおよび高分子材料の他、他の添加剤を含んでいてもよい。

【0027】

集電体の厚さは、特に限定されるものではないが、電池の出力密度を高める上では、薄

50

いほど好ましい。双極型電池においては、正極および負極の間に存在する集電体は、積層方向に水平な方向の電気抵抗が高くてもよい、集電体の厚さを薄くすることが可能である。具体的には、集電体の厚さは、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.1\sim80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0028】

集電体は、1層から形成されていてもよいし、2層以上の多層積層体であってもよい。生産性および経済性の観点からは、1層の樹脂層から構成されることが好ましい。一方、3層以上の樹脂層の多層積層体も好適な形態である。3層の樹脂層の積層体を双極型電極の集電体として用いた形態を例に説明すると、3層の積層体は、正極または負極活物質層に接する2つの最外層と、該最外層に挟持される1つの内層とから構成される。集電体に内層が存在することによって、集電体と活物質層との剥離強度が向上する。これは、内層が緩衝的役割を果たし、最外層と活物質層との密着性を増加させているためであると推測される。以降では、3層以上の多層の場合、積層体の最も外側に配置された両端の層を最外層と、最外層に挟まれるそれ以外の層を内層とも称する。なお、集電体厚みの観点からは、積層体は、10層以下であることが好ましい。集電体が樹脂層の多層の場合、集電体を構成する各層の厚みは、 $0.1\sim500\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1\sim80\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0029】

集電体が3層以上の樹脂層から構成される場合、集電体の活物質層と接する側の層に含まれる高分子材料の軟化点が、最外層に挟まれる内層に含まれる高分子材料の軟化点よりも低いことが好ましい。熱融着の際、樹脂層の活物質層と接する側の層に含まれる高分子材料よりも、内層の高分子材料が先に融解すると、内層の緩衝的効果が減ぜられ、活物質層と集電体との剥離強度向上が達せられない虞れがある。このため、最外層に含まれる高分子材料の軟化点よりも高い軟化点を有する高分子材料を、内層の高分子材料として選択し、熱融着温度を適切に設定することが好適である。かような材料の選択と熱融着温度の設定によって、内層の緩衝的効果が適切に発揮され、集電体と活物質層の剥離強度が向上する。この際の適切な熱融着温度については、後述する。内層が2以上存在する場合、各々の内層を構成する高分子材料のうち、軟化点が最も低い高分子材料を基準とし、これよりも軟化点の高分子材料を活物質層と接する側の層に含まれる高分子材料として選択することが好ましい。

【0030】

なお、双極型電極のように、活物質層に接する層が2層ある場合、2つの最外層を構成する各々の高分子材料のうち、軟化点の高いほうの高分子材料の軟化点を基準とし、これよりも高い軟化点を有する高分子材料を内層の高分子材料として選択することが好ましい。

【0031】

集電体における抵抗値に関しては特に限定されるものではないが、好ましくは電池全体の抵抗値に対して、集電体部分における抵抗値が好ましくは $1/100$ 以下、より好ましくは $1/1000$ 以下となるように、集電体の材料を選定することが望ましい。

【0032】

(活物質層)

[正極(正極活物質層)及び負極(負極活物質層)]

活物質層13または15は活物質を含み、必要に応じてその他の添加剤をさらに含む。

【0033】

正極活物質層13は、正極活物質を含む。正極活物質としては、例えば、 LiMn_2O_4 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{Li}(\text{Ni}-\text{Co}-\text{Mn})\text{O}_2$ およびこれらの遷移金属の一部が他の元素により置換されたもの等のリチウム-遷移金属複合酸化物、リチウム-遷移金属リン酸化合物、リチウム-遷移金属硫酸化合物などが挙げられる。場合によっては、2種以上の正極活物質が併用されてもよい。好ましくは、容量、出力特性の観点から、リチウム-遷移金属複合酸化物が、正極活物質として用いられる。なお、上記以外の

正極活物質が用いられてもよいことは勿論である。

【0034】

負極活物質層15は、負極活物質を含む。負極活物質としては、例えば、グラファイト、ソフトカーボン、ハードカーボン等の炭素材料、リチウム-遷移金属複合酸化物（例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）、金属材料、リチウム合金系負極材料などが挙げられる。場合によっては、2種以上の負極活物質が併用されてもよい。好ましくは、容量、出力特性の観点から、炭素材料またはリチウム-遷移金属複合酸化物が、負極活物質として用いられる。なお、上記以外の負極活物質が用いられてもよいことは勿論である。

【0035】

各活物質層13、15に含まれるそれぞれの活物質の平均粒子径は特に制限されないが、高出力化の観点からは、好ましくは $1\sim 20\mu\text{m}$ である。

【0036】

正極活物質層13および負極活物質層15は、結着高分子材料を含む。

【0037】

活物質層に用いられる結着高分子材料としては、特に限定されないが、例えば、以下の材料が挙げられる。ポリプロピレン；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）等のポリエステル；ポリイミド；ポリアミド；ポリフッ化ビニリデン（PVdF）；エポキシ樹脂；合成ゴムである。中でも、好適には、ポリプロピレン；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエーテルニトリル（PEN）等のポリエステル；ポリイミド；ポリアミド；ポリフッ化ビニリデン（PVdF）；エポキシ樹脂；合成ゴムである。これらの好適な結着高分子材料は、耐熱性に優れ、さらに電位窓が非常に広く正極電位、負極電位双方に安定であり活物質層に使用が可能となる。これらの高分子材料は、1種単独で用いてもよいし、2種併用してもよい。上記結着高分子材料中でも、熱融着させる温度や使用する電極との結着性の点から、PVdF、エポキシ樹脂がより好ましい。結着高分子材料が熱可塑性である場合、結着高分子材料の軟化点は、 $10\sim 1000^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $50\sim 500^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。また、上記結着高分子材料の融点は、 $15\sim 1050^\circ\text{C}$ であることが好ましく、 $55\sim 510^\circ\text{C}$ であることがより好ましい。かような範囲であれば、熱融着が行いやすく製造時の生産性が向上するため好ましい。また、結着高分子材料が熱硬化性であっても熱融着が行いやすいため、好ましい。好適な熱硬化性結着高分子材料としては、熱硬化性ポリイミド、熱硬化性ポリアミド、エポキシ樹脂、合成ゴム等が挙げられ、熱硬化性ポリイミド、エポキシ樹脂がより好ましい。

【0038】

活物質層中に含まれる結着高分子量は、活物質を結着することができる量であれば特に限定されるものではないが、好ましくは活物質層に対して、 $0.1\sim 99$ 質量%であり、より好ましくは $1\sim 50$ 質量%である。

【0039】

活物質層に含まれるその他の添加剤としては、例えば、導電助剤、電解質塩（リチウム塩）、イオン伝導性ポリマー等が挙げられる。

【0040】

導電助剤とは、正極活物質層または負極活物質層の導電性を向上させるために配合される添加物をいう。導電助剤としては、アセチレンブラック等のカーボンブラック、グラファイト、気相成長炭素繊維などの炭素材料が挙げられる。活物質層が導電助剤を含むと、活物質層の内部における電子ネットワークが効果的に形成され、電池の出力特性の向上に寄与する。

【0041】

電解質塩（リチウム塩）としては、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等が挙げられる。

【0042】

イオン伝導性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）系およびポ

10

20

30

40

50

リプロピレンオキシド（PPO）系のポリマーが挙げられる。

【0043】

正極活物質層3および負極活物質層4中に含まれる成分の配合比は、特に限定されない。配合比は、非水溶媒二次電池についての公知の知見を適宜参照することにより、調整されうる。各活物質層3、4の厚さについても特に制限はなく、電池についての従来公知の知見が適宜参照されうる。一例を挙げると、各活物質層の厚さは、2～100μm程度である。

【0044】

以上、本発明の好適な一実施形態である双極型リチウムイオン二次電池用電極について説明したが、本発明の電極は双極型に限定されるものではない。例えば、正極活物質層を集電体の両面に配置した正極、または負極活物質層を集電体の両面に配置した負極に適用してもよい。本発明の効果が顕著に発揮されるのは、上述したように、双極型電極である。

10

【0045】

（電極の製造方法）

本発明の電極の好適な製造方法（以下、第二実施形態とも称する）は、導電性を有する樹脂層を含む集電体の樹脂層上に活物質および結着高分子材料を含む活物質層を形成する第一工程と、前記樹脂層と前記活物質層とを熱融着する第二工程と、を含む。

【0046】

上述したように、軽量化の観点からは導電性を有する樹脂層を含む集電体は優れているが、樹脂層に電極スラリーを塗工しようとする、電極塗工溶媒と樹脂層との親和性が低いため、塗工物のはじきが生じたりする場合があった。また、集電体が樹脂を含むため、強いプレスをかけられないなど、導電性を有する樹脂層を含む集電体を採用した場合、電極を作製することが困難である場合があった。熱融着により、集電体と活物質層とを接合することにより、簡便な製造方法により、集電体と活物質層との間の剥離強度を向上させることができる。

20

【0047】

以下、各工程について説明する。

【0048】

1. 第一工程

高分子材料を含む樹脂層は、好ましくはスプレー法またはコーティング法を用いることにより製造可能である。例えば、高分子材料を含むスラリーを調製し、これを塗布し硬化させる手法が挙げられる。スラリーの調製に用いられる高分子材料の具体的な形態については上述した通りであるため、ここでは説明を省略する。前記スラリーに含まれる他の成分としては、導電性フィラーが挙げられる。導電性フィラーの具体例については上述の通りであるために、ここでは説明を省略する。あるいは、以下の方法によっても集電体を製造することができる。高分子材料と、場合により導電性フィラーと、更に必要があれば、適当な溶剤とを加えて溶融混練し、ペレットを得る。得られたペレットを押し出して成型してシートまたはフィルムを得て樹脂層を得てもよい。

30

【0049】

集電体が多層の樹脂層から構成される場合、高分子材料を含む各層の積層方法は特に限定されず、ドライラミネート、押出しラミネート、ホットメルトラミネート、ウェットラミネート、サーマルラミネート等従来公知の方法により積層される。

40

【0050】

高分子材料を含む集電体上に活物質および高分子材料を含む活物質層を形成する第一工程の好適な実施形態は、溶媒に、活物質を添加することにより、電極スラリーを調製し、この電極スラリーを転写基板に塗布する。転写基板の材料としては、特に限定されることはないが、電極から容易にはがすことができ、またプレスをして剥がれない程度の剥離強度を有することが好ましい。具体的には、アルミ、銅、SUS、チタン等の金属箔等を用いることができる。電極スラリーを転写基板に塗布した後、次に活物質層上に集電体を

50

積層させ、該積層体（以下、電極－転写基板積層体とも称する）を次の第二工程（熱融着工程）に進めることが好ましい。このように、転写により活物質層を前記集電体上に形成させる場合、直接集電体に塗布すると生じやすいはじきが起こりにくいため、活物質層と集電体との密着性が向上するため好ましい。電極スラリーを転写基板に塗工した後、適宜プレスを行うことが好ましい。

【0051】

導電性を有する樹脂層を含む集電体の樹脂層上に活物質および高分子材料を含む活物質層を形成する第一工程の好適な他の実施形態は、高粘度の電極スラリー（活物質層前駆体）を調製し、該電極スラリーを樹脂層上に設置する。このように直接集電体上に電極スラリーを塗布して、活物質層を形成させた場合、上述の転写法のように転写基板に塗布する工程が省略できるため、製造工程が簡略化できるため好ましい。この際、集電体上にスラリーを塗工する際、低粘度のスラリーを単に塗工すると樹脂層からはじかれる場合があるため、スラリーの粘度は高いことが好ましい。高粘度のスラリーであれば、樹脂層上に設置することができるからである。具体的には、スラリーの粘度は、 $30 \sim 40^{\circ}\text{C}$ にて、 $100\text{cps} \sim 100,000\text{cps}$ であることが好ましい。

【0052】

電極スラリーを転写基板／集電体に塗布するための塗布手段は、特に限定されないが、例えば、自走型コータ、ドクターブレード法、スプレー法などの一般に用いられる手段が採用されうる。

【0053】

電極スラリーは、所望の活物質、導電助剤、結着高分子材料および必要に応じて他の成分（例えば、イオン伝導性ポリマー、支持塩（リチウム塩）、重合開始剤、分散剤など）を、溶媒中で混合して、調製する。この電極スラリー中に配合される各成分の具体的な形態については、上記の本発明の電極の構成の欄において説明した通りであるため、ここでは詳細な説明を省略する。

【0054】

各スラリーの溶媒は、特に制限されず、電極製造について従来公知の知見が適宜参照されうる。溶媒の一例を挙げると、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルホルムアミドなどが用いられうる。結着性高分子材料としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を採用する場合には、NMPを溶媒として用いるとよい。溶媒の量の増減によって、スラリーの粘度を制御することが可能である。

【0055】

各スラリー中に含有される成分の配合比は、特に限定されない。

【0056】

2. 第二工程

第二工程は、樹脂層と活物質層とを熱融着する工程である。電極－転写基板積層体、または電極（電極スラリーが塗布された集電体）に熱をかけることで、樹脂層と活物質層とが熱融着する。この際、圧力をかけながら熱融着を行ってもよい。

【0057】

熱融着温度は、樹脂層に含まれる高分子材料の軟化点および活物質層に含まれる結着高分子材料の融点を考慮して、適宜設定すればよい。結着高分子材料が熱可塑性の場合、熱融着温度 $T (^{\circ}\text{C})$ は、樹脂層に含まれる高分子材料の軟化点を $T_b (^{\circ}\text{C})$ 、結着高分子材料の融点を $T_a (^{\circ}\text{C})$ とすると、 $(T_b - 10) (^{\circ}\text{C}) < T (^{\circ}\text{C}) < T_a (^{\circ}\text{C})$ に設定することが好ましい。より好ましくは、熱融着温度は、 $T_b (^{\circ}\text{C})$ 以上である。また、熱融着温度は、結着高分子材料の軟化点以下であることがより好ましい。実際には、高分子材料の軟化が始まって熱融着が起こり始める温度は、高分子材料により異なり、軟化点から熱融着が始まる場合もあれば、軟化点より数度低い温度から熱融着が始まる場合もある。したがって、熱融着温度は、高分子材料が軟化し始め、熱融着可能となる温度よりも高く設定することが好適である。

【0058】

また、結着高分子材料が熱硬化性の場合、熱融着温度 T' (°C) は、樹脂層に含まれる高分子材料の軟化点を Tb' (°C) とすると、 $(Tb' - 10)$ (°C) $< T'$ (°C) に設定することが好ましい。より好ましくは、熱融着温度は、 Tb' (°C) 以上である。実際には、高分子材料の軟化が始まって熱融着が起こり始める温度は、高分子材料により異なり、軟化点から熱融着が始まる場合もあれば、軟化点より数度低い温度から熱融着が始まる場合もある。したがって、熱融着温度は、高分子材料が軟化し始め、熱融着可能となる温度よりも高く設定することが好適である。

【0059】

上記好適な熱融着温度の設定は、以下の理由による。電極を互いに結着させている結着高分子材料が溶解すると、電極内の活物質または導電助剤の接触が低下し、電極の抵抗が増大して、電池の性能が劣化する虞れがある。このため、集電体に含まれる高分子材料の軟化点が、正極および負極に含まれる高分子材料の融点よりも低い、高分子材料または結着高分子材料として熱硬化性の高分子材料を選択することが好適である。これに加え、熱融着温度を、1. 活物質層を構成する結着高分子材料が溶解しない温度に設定すること、および2. 樹脂層の高分子材料が熱融着する温度に設定することが好適である。このように高分子材料を適切に選択し、熱融着温度を適切に設定することによって、粒子間の抵抗の増大を防ぐことができ、電極－導電性高分子膜の間の接触抵抗が低くなり、電池の高出力化が可能になる。

【0060】

ここで、上記 Ta (°C) は、集電体に接する活物質層が2つ存在する場合（例えば、双極型電極における負極活物質層および正極活物質層）において、用いられる結着高分子材料が異なる場合には、融点が高いほうの結着高分子材料の融点を採用する。また、前記 Tb および Tb' (°C) は、集電体が樹脂層の多層の場合、積層体の活物質層と接する側の層に含まれる高分子材料の軟化点を採用する。そして、集電体に接する活物質層が2つ存在する場合（例えば、双極型電極における負極活物質層および正極活物質層）において、2つの最外層を構成する各々の高分子材料のうち、軟化点の高いほうの高分子材料の軟化点とする。

【0061】

また、集電体が3層以上の樹脂層の積層体の場合、熱融着温度は、最外層に挟まれる内層に含まれる高分子材料の軟化点よりも高い温度であることが好ましい。熱融着の際、内層の高分子材料が融解すると、内層の緩衝的效果が減ぜられ、活物質層と集電体との剥離強度向上が達せられない虞れがある。このため、熱融着温度を最外層に挟まれる内層に含まれる高分子材料の軟化点よりも高い温度と設定することで、集電体と活物質層の剥離強度が向上するため好ましい。内層が2以上存在する場合、各々の内層を構成する高分子材料のうち、軟化点が最も低い高分子材料の軟化点を採用する。

【0062】

熱融着時間は、熱融着が適当に行われる限り特に限定されるものではないが、通常0.1秒～10時間であり、好ましくは5秒～10分である。

【0063】

熱融着の際に圧力をかける場合、特に限定されるものではないが、0.01～100 MPaであることが好ましく、2～10 MPaであることがより好ましい。

【0064】

電極が形成された後、乾燥により溶媒が除去される。電極形成後に、電解質を含浸させてもよい。例えば、ゲルポリマー電解質の場合、電解質を活物質層に含浸させた後、乾燥することにより、ゲルポリマー電解質に含まれていた溶媒も一緒に除去することができる。

【0065】

次に、本電極を適用した電池について説明する。電池の種類は、特に制限されず、例えば、非水電解質電池が挙げられ、好ましくはリチウムイオン二次電池である。リチウムイ

10

20

30

40

50

オン二次電池では、セル（単電池層）の電圧が大きく、高エネルギー密度、高出力密度が達成でき、車両の駆動電源用や補助電源用として優れているためである。また、電池の構造・形態で区別した場合には、積層型（扁平型）電池、巻回型（円筒型）電池など特に制限されず、従来公知のいずれの構造にも適用されうる。

【0066】

非水電解質二次電池内の電氣的な接続形態（電極構造）で見た場合、（内部並列接続タイプ）電池および双極型（内部直列接続タイプ）電池のいずれにも適用し得るものである。好適には、上述したように双極型である場合に、本発明の効果が顕著に発揮される。

【0067】

同様に非水電解質電池の電解質の形態で区別した場合にも、特に制限はない。例えば、非水電解液をセパレータに含浸させた液体電解質型電池、ポリマー電池とも称される高分子ゲル電解質型電池および固体高分子電解質（全固体電解質）型電池のいずれにも適用されうる。高分子ゲル電解質および固体高分子電解質に関しては、これらを単独で使用することもできるし、これら高分子ゲル電解質や固体高分子電解質をセパレータに含浸させて使用することもできる。

【0068】

以下、好適な実施形態である、双極型リチウムイオン二次電池について説明する。

【0069】

図2に示す本実施形態の双極型リチウムイオン二次電池10は、実際に充放電反応が進行する略矩形の発電要素21が、電池外装材であるラミネートシート29の内部に封止された構造を有する。

【0070】

図2に示すように、本実施形態の双極型リチウムイオン二次電池10の発電要素21は、複数の双極型電極1を含む。双極型電極1は、集電体11の片面に正極活物質層13を設け、他方の面に負極活物質層15を設けた構造を有している。双極型リチウムイオン二次電池11は、集電体11の一方の面上に正極活物質層13を有し、他方の面上に負極活物質層15を有する双極型電極1を、電解質層17を介して複数枚積層した構造の発電要素21を具備してなるものである。

【0071】

隣接する正極活物質層13、電解質層17および負極活物質層15は、一つの単電池層（＝電池単位ないし単セル）19を構成する。したがって、双極型リチウムイオン二次電池10は、単電池層19が積層されてなる構成を有するともいえる。また、単電池層19からの電解液の漏れによる液絡を防止するために単電池層19の周辺部には絶縁層（シール部）31が配置されている。絶縁層（シール部）31を設けることによって、隣接する集電体11間を絶縁し、隣接する電極（正極13および負極15）間の接触による短絡を防止することができる。

【0072】

さらに、正極側の最外層集電体11aは、電氣的に接続された正極タブ25に、負極側の最外層集電体11bは、電氣的に接続された負極タブ27に接続される。なお、最終的に電流を取り出す最外層集電体11aおよび11bに関しては、水平方向（面方向）の電気抵抗を低くするため、金属箔を用いることが好ましい。そして、これらの正極タブ25および負極タブ27が外部に導出するように、発電要素21が、ラミネートシート29からなる外装材内に封止されている。なお、最外層集電体（11a、11b）とタブ（25、27）との間を正極端子リード、負極端子リードを介して電氣的に接続してもよい。また、最外層集電体がタブを兼ねていてもよい。

【0073】

また、最外層集電体の外側に集電板を積層させて、該集電板から電流を取り出してもよい。この際、集電板には、タブやリードを接続してもよい。

【0074】

双極型リチウムイオン二次電池は、上記の構成により、縦方向に電流が流れるため、電

10

20

30

40

50

子伝導のパスが非双極型の積層電池と比べて格段に短くなり、その分、高出力となる。

【0075】

また、集電体として、高分子材料を含む集電体を用いているため、電池の軽量化を図ることができる。

【0076】

以下、本実施形態の双極型リチウムイオン二次電池10を構成する部材について簡単に説明するが、上記双極型リチウムイオン二次電池の構成要素のうち、電極を構成する構成要素については上記に記載した内容と同様であるので、ここでは説明を省略する。

【0077】

〔電解質層〕

電解質層17を構成する電解質としては、充放電時に正負極間を移動するリチウムイオンのキャリアーとしての機能を有するものであれば特に制限されず、液体電解質、ポリマー電解質、無機固体電解質（酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質）等が用いられうる。

【0078】

液体電解質は、可塑剤である有機溶媒に支持塩であるリチウム塩が溶解した形態を有する。可塑剤として用いられうる有機溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）等のカーボネート類が例示される。また、支持塩（リチウム塩）としては、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiTaF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 等の電極の合剤層に添加されうる化合物が同様に採用されうる。

【0079】

一方、ポリマー電解質は、電解液を含むゲル電解質と、電解液を含まない真性（全固体）ポリマー電解質に分類される。

【0080】

ゲルポリマー電解質は、マトリックスポリマー（ホストポリマー）に、上記の液体電解質が注入されてなる構成を有する。電解質としてゲルポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、集電体層への電解質の流出をおさえ、各層間のイオン伝導性を遮断することが容易になる点で優れている。マトリックスポリマー（ホストポリマー）としては、特に限定されないが、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）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリ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（PVdF-HFP）、ポリエチレングリコール（PEG）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）およびこれらの共重合体等が挙げられる。

【0081】

真性ポリマー電解質としては、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）等のポリエーテル系ポリマー電解質が挙げられる。通常、真性ポリマー電解質に支持塩（リチウム塩）が溶解してなる構成を有しており、可塑剤である有機溶媒を含まない。したがって、電解質として真性ポリマー電解質を用いることで電解質の流動性がなくなり、集電体層への電解質の流出をおさえ、各層間のイオン伝導性を遮断することが容易になる。

【0082】

ゲルポリマー電解質や真性ポリマー電解質のマトリックスポリマーは、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度を発現しうる。架橋構造を形成させるには、適当な重合開始剤を用いて、高分子電解質形成用の重合性ポリマー（例えば、PEOやPPO）に対して熱重合、紫外線重合、放射線重合、電子線重合等の重合処理を施せばよい。

【0083】

なお、電解質層が液体電解質やゲル電解質から構成される場合には、電解質層にセパレータを用いてもよい。セパレータの具体的な形態としては、例えば、ポリエチレンやポリ

10

20

30

40

50

プロピレン等のポリオレフィンからなる微多孔膜が挙げられる。

【0084】

〔最外層集電体（集電板）〕

最外層集電体（集電板）としては、例えば、アルミニウム箔、ステンレス（SUS）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挙げられるが、中でも正極、負極両電位に耐える集電体とするためには、アルミニウム箔、ステンレス箔が好ましい。最外層集電体として、上記高分子材料を含む集電体を用いてもよい。

【0085】

〔タブ（正極タブおよび負極タブ）〕

10

電池外部に電流を取り出す目的で、各集電体に電氣的に接続されたタブ（正極タブ25および負極タブ27）が電池外装材の外部に取り出されている。具体的には、図3に示すように最外層正極集電体11aに電氣的に接続された正極タブ25と最外層負極集電体11bに電氣的に接続された負極タブ27とが、電池外装材29であるラミネートシートの外部に取り出される。

【0086】

タブ（正極タブ25および負極タブ27）を構成する材料は、特に制限されず、リチウムイオン二次電池用のタブとして従来用いられている公知の高導電性材料が用いられうる。タブの構成材料としては、例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金等の金属材料が好ましく、より好ましくは軽量、耐食性、高導電性の観点からアルミニウム、銅などが好ましい。なお、正極タブ25と負極タブ27とでは、同一の材質が用いられてもよいし、異なる材質が用いられてもよい。また、最外層集電体11aおよび11bを延長することにより正極タブ25および負極タブ27としてもよいし、別途準備した正極タブ25および負極タブ27を最外層集電体11aおよび11bに接続してもよい。

20

【0087】

〔正極および負極端子リード〕

正極端子リードおよび負極端子リードに関しても、必要に応じて使用する。例えば、最外層集電体11aおよび11bから出力電極端子となる正極タブ25および負極タブ27を直接取り出す場合には、正極端子リードおよび負極端子リードは用いなくてもよい。

30

【0088】

正極端子リードおよび負極端子リードの材料は、公知のリチウムイオン二次電池で用いられる端子リードを用いることができる。なお、電池外装材29から取り出された部分は、周辺機器や配線などに接触して漏電したりして製品（例えば、自動車部品、特に電子機器等）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するのが好ましい。

【0089】

〔電池外装材〕

電池外装材29としては、公知の金属缶ケースを用いることができるほか、発電要素を覆うことができる、アルミニウムを含むラミネートフィルムを用いた袋状のケースが用いられうる。該ラミネートフィルムには、例えば、PP、アルミニウム、ナイロンをこの順に積層してなる3層構造のラミネートフィルム等を用いることができるが、これらに何ら制限されるものではない。高出力化や冷却性能に優れ、EV、HEV用の大型機器用電池に好適に利用することができるラミネートフィルムが望ましい。

40

【0090】

以上、本発明の好適な実施形態である双極型リチウムイオン二次電池について説明したが、非双極型のリチウムイオン二次電池であってもよいことは勿論である。非双極型のリチウムイオン二次電池の一例としては、正極集電体の両面に正極活物質層が形成されてなる正極と、電解質層と、負極集電体の両面に負極活物質層が形成されてなる負極とが複数積層された構成が挙げられる。この際、一の正極の片面の正極活物質層と前記一の正極に

50

隣接する一の負極とが、電解質層を介して向き合うように、正極、電解質層、負極がこの順に積層されている。そして、上記双極型と同様に、各電極（正極および負極）と導通される正極タブおよび負極タブが、正極端子リードおよび負極端子リードを介して各電極の正極集電体および負極集電体に超音波溶接や抵抗溶接等により取り付けられている。これにより正極タブおよび負極タブは、ラミネートフィルムの周辺部の熱融着にて接合された部位より上記の電池外装材の外部に露出される構造を有している。

【0091】

本電池は、上記電極を用いることに特徴があること以外は、従来公知の製造方法により作製することができる。

【0092】

〔非水電解質二次電池の外観構成〕

図3は、本発明に係る非水電解質二次電池の代表的な実施形態である積層型の扁平な非双極型あるいは双極型のリチウムイオン二次電池の外観を表した斜視図である。

【0093】

図3に示すように、積層型の扁平なリチウムイオン二次電池50では、長方形の扁平な形状を有しており、その両側部からは電力を取り出すための正極タブ58、負極タブ59が引き出されている。発電要素57は、リチウムイオン二次電池50の電池外装材52によって包まれ、その周囲は熱融着されており、発電要素57は、正極タブ58及び負極タブ59を外部に引き出した状態で密封されている。ここで、発電要素57は、先に説明した図2に示す双極型のリチウムイオン二次電池10の発電要素21に相当するものである。また、正極（正極活物質層）13、電解質層17および負極（負極活物質層）15で構成される単電池層（単セル）19が複数積層されたものである。

【0094】

なお、本発明のリチウムイオン電池は、図2に示すような積層型の扁平な形状のものに制限されるものではない。巻回型のリチウムイオン電池では、円筒型形状のものであってもよいし、こうした円筒型形状のものを変形させて、長方形の扁平な形状にしたようなものであってもよい。上記円筒型の形状のものでは、その外装材に、ラミネートフィルムを用いてもよいし、従来の円筒缶（金属缶）を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。

【0095】

また、図3に示すタブ58、59の取り出しに関しても、特に制限されるものではない。正極タブ58と負極タブ59とを同じ辺から引き出すようにしてもよいし、正極タブ58と負極タブ59をそれぞれ複数に分けて、各辺から取り出すようにしてもよいなど、図4に示すものに制限されるものではない。また、巻回型のリチウムイオン電池では、タブを変えて、例えば、円筒缶（金属缶）を利用して端子を形成すればよい。

【0096】

〔組電池〕

本発明の組電池は、上記電池を複数個接続して構成した物である。詳しくは少なくとも2つ以上用いて、直列化あるいは並列化あるいはその両方で構成されるものである。直列、並列化することで容量および電圧を自由に調節することが可能になる。なお、本発明の組電池では、非双極型リチウムイオン二次電池と双極型リチウムイオン二次電池を用いて、これらを直列に、並列に、または直列と並列とに、複数個組み合わせ、組電池を構成することもできる。

【0097】

また、図4は、本発明に係る組電池の代表的な実施形態の外観図であって、図4Aは組電池の平面図であり、図4Bは組電池の正面図であり、図4Cは組電池の側面図である。

【0098】

図4に示すように、本発明に係る組電池300は、双極型リチウムイオン二次電池が複数、直列に又は並列に接続して装脱着可能な小型の組電池250を形成する。この装脱着可能な小型の組電池250をさらに複数、直列に又は並列に接続して、高体積エネルギー

密度、高体積出力密度が求められる車両駆動用電源や補助電源に適した大容量、大出力を持つ組電池 300 を形成することもできる。図 4 A は、組電池の平面図、図 4 B は正面図、図 4 C は側面図を示しているが、作成した装脱着可能な小型の組電池 250 は、バスバーのような電氣的な接続手段を用いて相互に接続し、この組電池 250 は接続治具 310 を用いて複数段積層される。何個のリチウムイオン二次電池を接続して組電池 250 を作製するか、また、何段の組電池 250 を積層して組電池 300 を作製するかは、搭載される車両（電気自動車）の電池容量や出力に応じて決めればよい。

【0099】

[車両]

本発明の車両は、上記電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池を搭載したことを特徴とするものである。本発明の電池は高い出力であるから、電池を搭載すると EV 走行距離の長いプラグインハイブリッド電気自動車や、一充電走行距離の長い電気自動車を構成できる。言い換えれば、本発明の非水電解質二次電池またはこれらを複数個組み合わせてなる組電池は、車両の駆動用電源として用いられうる。車両としては、例えば、自動車ならばハイブリット車、燃料電池車、電気自動車（いずれも四輪車（乗用車、トラック、バスなどの商用車、軽自動車など）のほか、二輪車（バイク）や三輪車を含む）が挙げられる。ただし、用途が自動車に限定されるわけではなく、他の車両、例えば、電車などの移動体の各種電源であっても適用は可能であるし、無停電電源装置などの載置用電源として利用することも可能である。

【0100】

図 5 は、組電池 300 を搭載した車両の概念図である。

【0101】

図 5 に示したように、組電池 300 を電気自動車 400 のような車両に搭載するには、電気自動車 400 の車体中央部の座席下に搭載する。座席下に搭載すれば、車内空間およびトランクルームを広く取ることができるからである。なお、組電池 300 を搭載する場所は、座席下に限らず、後部トランクルームの下部でもよいし、車両前方のエンジンルームでも良い。以上のような組電池 300 を用いた電気自動車 400 は十分な出力を提供しうる。

【実施例】

【0102】

（実施例 1）

1. 正極電極スラリーの調製

正極活物質として、 LiMn_2O_4 （平均粒径： $5\mu\text{m}$ ）（85 質量%）、導電助剤としてアセチレンブラック（5 質量%）、および結着高分子材料としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）（10 質量%）からなる固形分に対し、スラリー粘度調整溶媒である N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量添加して、正極電極スラリーを調製した（粘度 2000cps ）。なお、PVdF の軟化点は 134°C 、融点は 169°C である。

【0103】

2. 負極電極スラリーの調製

負極活物質として、ハードカーボン（平均粒径： $5\mu\text{m}$ ）（85 質量%）、導電助剤としてアセチレンブラック（5 質量%）、および結着高分子材料としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）（10 質量%）からなる固形分に対し、スラリー粘度調整溶媒である N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量添加して、負極電極スラリーを調製した（粘度 2000cps ）。なお、PVdF の軟化点は 134°C 、融点は 169°C である。

【0104】

3. 双極型電極の作製

アルミ箔に、1. で得られた正極電極スラリーを塗布した。また、同様に、別の銅箔に、2. で得られた負極電極スラリーを塗布した。

【0105】

高分子材料として、ポリエチレン（軟化点： 115°C 、融点： 130°C ）（70 質量%

10

20

30

40

50

）および導電性フィラーとしてカーボン微粒子（ケッチェンブラック、平均粒径100 nm）（30質量％）からなる集電体（厚み50 μm）に、金属箔に塗布した正極および負極電極スラリーを転写しながら、160℃、5分で集電体と活物質層との熱融着を行った。熱融着は、6 MPaの圧力でプレスしながら行った。

【0106】

次に、以下の材料を所定の比で混合して電解質材料を作製した。

【0107】

電解液として1.0M LiPF₆を含有するプロピレンカーボネート（PC）－エチレンカーボネート（EC）（1：1（体積比））90wt％を用いた。ホストポリマーとして、HFP成分を10wt％含むポリフッ化ビニリデン－ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（PVdF－HFP）10wt％を用いた。粘度調整溶媒としてDMCを用いた。電解液、ホストポリマー、粘度調整溶媒を混合して電解質材料（プレゲル溶液）を調製した。

10

【0108】

該電解質材料（プレゲル溶液）を先に形成された双極型電極両面の正極及び負極電極部の全面に塗布し、50℃で乾燥することによりDMCを除去することで、ゲル電解質の染み込んだ双極型電極を完成させた。なお、正極活物質層の厚さは、65 μmであり、負極活物質層の厚さは、135 μmである。

【0109】

4. ゲルポリマー電解質層の作製

ポリプロピレン製の多孔質フィルムセパレータ20 μmの両面に、前記電解質材料を塗布し、50℃でDMCを乾燥させることでゲルポリマー電解質層を得た。

20

【0110】

5. 積層

双極型電極の正極上にゲル電解質層をのせ、その周りに幅12 mmのPE製フィルムをおきシール材とした。このような双極型電極を5層積層したのちにシール部を上下からプレス（熱と圧力）をかけ融着し、各層をシールした（プレス条件：0.2 MPa、160℃、5 s）。

【0111】

双極型発電要素の投影面全体を覆うことのできる100 μmのAl板の一部が電池投影面外部まで伸びている部分がある強電端子を作成した。この端子でバイポーラ型発電要素を挟み込みこれらを覆うようにアルミラミネートで真空密封し、双極型発電要素全体を大気圧で両面を押すことにより加圧され強電端子－発電要素間の接触が高められた双極型電池が完成した。

30

【0112】

（実施例2）

高分子材料としてポリプロピレン（軟化点：140℃、融点：155℃）（70質量％）および導電性フィラーとしてカーボン微粒子（30質量％）からなる集電体（厚み50 μm）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして双極型電池を作製した。

【0113】

（実施例3）

高分子材料としてポリプロピレン（軟化点：140℃、融点：155℃）（90質量％）および導電性フィラーとしてAu微粒子（平均粒径10 nm）（10質量％）からなる集電体（厚み50 μm）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして双極型電池を作製した。

40

【0114】

（実施例4）

高分子材料としてポリエチレン（軟化点：115℃、融点：130℃）（90質量％）および導電性フィラーとしてAu微粒子（平均粒径10 nm）（10質量％）からなる集電体（厚み50 μm）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして双極型電池を作製した

50

。

【0115】

(実施例5)

1. 正極電極スラリーおよび負極電極スラリーの調製

結着高分子材料として熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、正極電極スラリーおよび負極電極スラリーを調整した。

【0116】

2. 双極型電極の作製

高分子材料としてポリイミド（軟化点：350℃、融点：400℃）（70質量%）および導電性フィラーとしてカーボン微粒子（ケッチェンブラック、平均粒径100nm）（30質量%）からなる集電体（厚み50μm）を用い、410℃で熱融着を行ったこと以外は、実施例1と同様にして双極型電極を作製した。

10

【0117】

3. ゲルポリマー電解質層の作製および積層

実施例1と同様にして、双極型電池を作製した。

【0118】

(実施例6)

導電性フィラーとしてAu微粒子（平均粒径10nm）を用いたこと以外は、実施例5と同様にして双極型電池を作製した。

【0119】

(実施例7)

高分子材料としてポリエチレン（軟化点：115℃、融点：130℃）（70質量%）および導電性フィラーとしてカーボン微粒子（ケッチェンブラック、平均粒径100nm）（30質量%）からなる最外層（各最外層厚さ50μm）、および高分子材料としてポリイミド（軟化点：350℃、融点：400℃）（70質量%）および導電性フィラーとしてカーボン微粒子（ケッチェンブラック、平均粒径100nm）（30質量%）からなり、2つの最外層に挟まれた内層（厚さ50μm）からなる3層構造の集電体（ラミネート方法により作製；厚さ50μm）を用いたこと以外は、実施例1と同様にして双極型電池を作製した。

20

【0120】

(実施例8)

1. 正極電極スラリーの調製

正極活物質として、 LiMn_2O_4 （平均粒径：5μm）（85質量%）、導電助剤としてアセチレンブラック（5質量%）、および結着高分子材料としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）（10質量%）からなる固形分に対し、スラリー粘度調整溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量添加して、高粘度の正極電極スラリーを調製した（粘度100,000cps）。なお、PVdFの軟化点は134℃、融点は169℃である。

30

【0121】

2. 負極電極スラリーの調製

負極活物質として、ハードカーボン（平均粒径：5μm）（85質量%）、導電助剤としてアセチレンブラック（5質量%）、および結着高分子材料としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）（10質量%）からなる固形分に対し、スラリー粘度調整溶媒であるN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を適量添加して、高粘度の負極電極スラリーを調製した（粘度100,000cps）。なお、PVdFの軟化点は134℃、融点は169℃である。

40

【0122】

3. 双極型電極の作製

高分子材料として、ポリエチレン（軟化点：115℃、融点：130℃）（70質量%）および導電性フィラーとしてカーボン微粒子（ケッチェンブラック、平均粒径100nm）

50

m) (30質量%)からなる集電体(厚み50 μm)に、高粘度の正極および負極電極スラリーをディスペンサーまたはバーコーターで設置した。次に、160℃、10分で集電体と活物質層との熱融着を行った。熱融着は、6 MPaの圧力でプレスしながら行った。

【0123】

上記以外は、実施例1と同様にして双極型電池を作製した。

【0124】

(実施例9)

高分子材料としてポリプロピレン(軟化点:140℃、融点:155℃)(70質量%)および導電性フィラーとしてカーボン微粒子(30質量%)からなる集電体(厚み50 μm)を用いて、熱融着温度を150℃としたこと以外は、実施例1と同様にして双極型電池を作製した。

10

【0125】

(実施例10)

高分子材料としてポリプロピレン(軟化点:140℃、融点:155℃)(70質量%)および導電性フィラーとしてカーボン微粒子(30質量%)からなる集電体(厚み50 μm)を用いて、熱融着温度を140℃としたこと以外は、実施例1と同様にして双極型電池を作製した。

【0126】

(比較例1)

金属箔であるSUS箔を集電体(厚み30 μm)として用い、コーターで電極スラリーを集電体に塗布して双極型電極を作成したこと以外は、実施例1と同様にして双極型電池を作製した。

20

【0127】

(比較例2)

高分子材料としてポリプロピレン(軟化点:140℃、融点:155℃)(70質量%)および導電性フィラーとしてカーボン微粒子(30質量%)からなる集電体(厚み50 μm)を用い、コーターで電極スラリーを集電体に塗布した後、6 MPaでプレスして双極型電極を作成したこと以外は、実施例1と同様にして双極型電池を作製した。

【0128】

(評価1:集電体の厚み方向の体積抵抗)

30

集電体の厚み方向の体積抵抗率を測定した。結果を下記表1に示す。

【0129】

【表1】

表1

実施例	厚み方向の体積抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
1	1×10^{-1}
2	1×10^{-1}
3	1×10^{-2}
4	1×10^{-2}
5	1×10^{-1}
6	1×10^{-2}
7	1×10^{-1}
8	1×10^{-1}
9	1×10^{-1}
10	1×10^{-1}

40

【0130】

50

（評価 2：電池の内部抵抗）

それぞれの電池で充放電試験を行った。実験は 50 mA の電流で 4.2 V まで定電流充電（CC）し、その後定電圧で充電（CV）し、あわせて 10 時間充電した。その後 1 mA で 5 秒間放電を行い、その時の電圧から電池の内部抵抗を計測した。比較例 1 の内部抵抗を 100 % としたときの抵抗値を表 2 に示す。また、電池の重さを測定し、比較例 1 を 100 % としたときの各電池の値を表 2 に併せて示す。さらに、双極型電池の抵抗値に対する集電体の厚み方向の抵抗値の比率を計算し、併せて表 2 に示す。

【0131】

【表 2 - 1】

表 2

10

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
電池の重さ	70%	70%	76%	76%	70%	76%
内部抵抗	102%	102%	100%	100%	102%	100%
電池抵抗に対する集電体の抵抗	1/1000	1/1000	1/10000	1/10000	1/1000	1/10000

【0132】

【表 2 - 2】

20

	実施例				比較例	
	7	8	9	10	1	2
電池の重さ	79%	80%	70%	70%	100%	—
内部抵抗	110%	105%	102%	102%	100%	116%
電池抵抗に対する集電体の抵抗	1/1000	1/1000	1/1000	1/1000	—	—

【0133】

（評価 3：剥離強度試験）

30

各双極型電極の剥離強度試験を行った。剥離強度試験は、90°で引張速度は 1 cm/分により行った。比較例 2 の剥離強度を 100 % としたときの結果を表 3 に示す。

【0134】

【表 3 - 1】

表 3

40

	実施例					
	1	2	3	4	5	6
剥離強度	110%	110%	110%	110%	110%	110%

【0135】

【表 3 - 2】

	実施例				比較例
	7	8	9	10	2
剥離強度	115%	118%	110%	110%	100%

【0136】

上記の結果から以下のことがわかる。

【0137】

50

集電体に高分子材料を用いたものの方が重量が軽くなっている（表２）。集電体の軽量化により電池の出力密度は従来のように集電体に箔を用いたものよりも向上する。集電体の軽量化は導電性粒子としてカーボン微粒子を用いた場合が一番顕著である。

【０１３８】

表２の実施例および比較例を比較すると導電性高分子膜を用いた電池の内部抵抗は、従来の電池の抵抗と比較してそれほど大差ないことがわかる。また、集電体の厚み方向の抵抗は電池抵抗に対して、無視できるくらいに小さいことがわかる。

【０１３９】

表３から樹脂集電体にスラリーを塗布した後にプレスした電極（比較例２）よりも、熱融着して作製した電極（実施例１～１０）のほうが剥離強度が増加していることがわかる。剥離強度の増加により、電池の導電性パスも向上する。

10

【図面の簡単な説明】

【０１４０】

【図１】双極型電極の構造を示す概念図である。

【図２】双極型電池の構造を示す概念図である。

【図３】本発明の双極型電池の外観図である。

【図４】本発明の組電池の外観図である。

【図５】本発明の組電池を搭載した車両の概念図である。

【符号の説明】

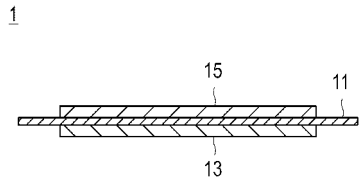
【０１４１】

20

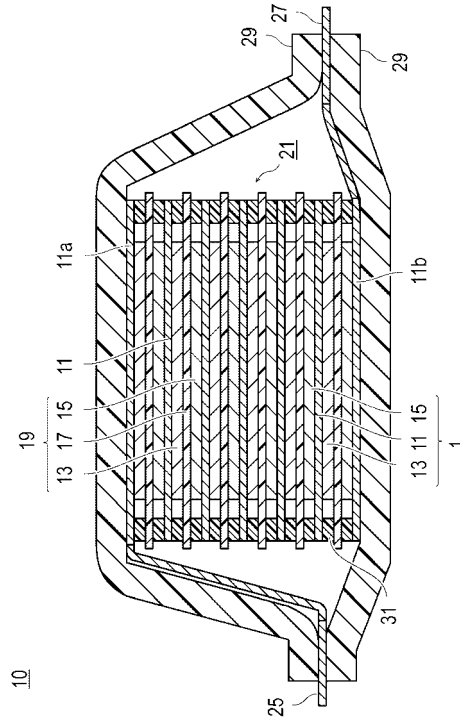
- 1 双極型電極、
- 10 双極型リチウムイオン二次電池、
- 11 集電体、
- 11a 正極側の最外層集電体、
- 11b 負極側の最外層集電体、
- 13 正極活物質層、
- 15 負極活物質層、
- 17 電解質層、
- 19 単電池層、
- 21、57 発電要素（電池要素；積層体）、
- 25、58 正極タブ、
- 27、59 負極タブ、
- 29、52 外装材（たとえばラミネートシート）、
- 31 絶縁層、
- 50 リチウムイオン二次電池、
- 250 小型の組電池、
- 300 組電池、
- 310 接統治具、
- 400 電気自動車。

30

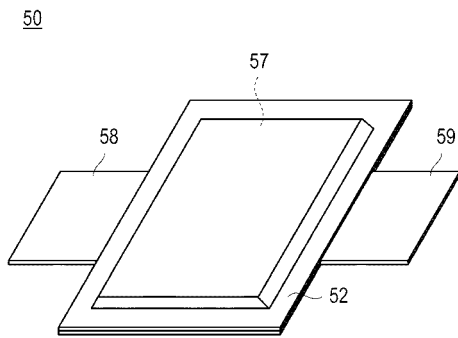
【図 1】



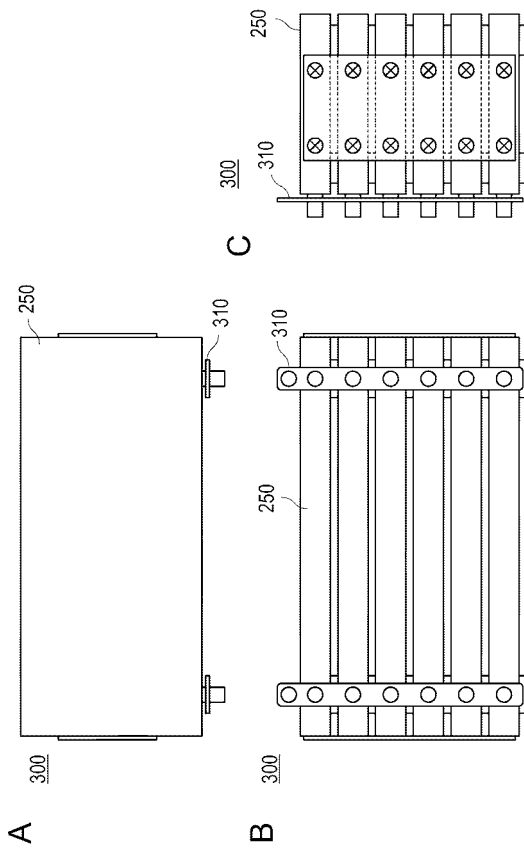
【図 2】



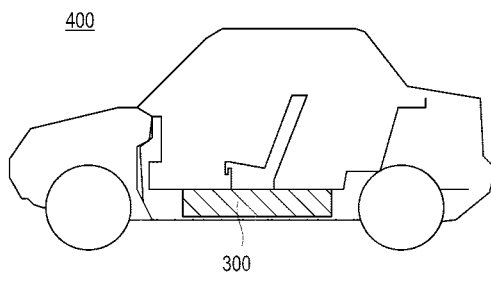
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
H O 1 M	4/66	(2006.01)	H O 1 M	4/66	A	
H O 1 M	2/10	(2006.01)	H O 1 M	2/10	S	

(72)発明者 嶋村 修
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 井深 重夫
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) 5H017 AA03 AS03 CC03 DD05 DD06 EE01 EE06 EE07 EE09 EE10
HH08 HH10
5H040 AS07 AT02 AY10
5H050 AA12 AA14 BA16 BA17 CA01 CA08 CA09 CA11 CA29 CB03
CB07 CB08 CB11 CB12 DA04 DA11 EA23 EA24 FA03 GA07
GA22 HA12 HA14 HA17