

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3997573号
(P3997573)

(45) 発行日 平成19年10月24日(2007.10.24)

(24) 登録日 平成19年8月17日(2007.8.17)

(51) Int. Cl. F I
HO 1 M 10/36 (2006.01)
 HO 1 M 10/00 1 O 3
 HO 1 M 10/00 1 1 1
 HO 1 M 10/00 1 1 7
 HO 1 M 10/00 1 1 8

請求項の数 8 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願平9-292438	(73) 特許権者	000006013
(22) 出願日	平成9年10月24日(1997.10.24)		三菱電機株式会社
(65) 公開番号	特開平10-275633		東京都千代田区丸の内二丁目7番3号
(43) 公開日	平成10年10月13日(1998.10.13)	(74) 代理人	100113077
審査請求日	平成15年12月26日(2003.12.26)		弁理士 高橋 省吾
(31) 優先権主張番号	特願平9-13932	(74) 代理人	100112210
(32) 優先日	平成9年1月28日(1997.1.28)		弁理士 稲葉 忠彦
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100108431
前置審査			弁理士 村上 加奈子
		(74) 代理人	100128060
			弁理士 中鶴 一隆
		(72) 発明者	浜野 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およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極と、負極と、電解質を保持したセパレータと、上記正極および負極の少なくともいずれかを上記セパレータに接合する接着性樹脂層とを備え、該接着性樹脂層が、接着強度を確保する高分子接着剤とイオン伝導性高分子とを具備し、上記高分子接着剤は、フッ素系樹脂、フッ素系樹脂を主成分とする混合物、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールを主成分とする混合物の少なくともひとつを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】

正極と、負極と、電解質を保持したセパレータと、上記正極および負極の少なくともいずれかを上記セパレータに接合する接着性樹脂層とを備え、該接着性樹脂層が、接着強度を確保する高分子接着剤とイオン伝導性高分子を有する化合物とを具備する電極積層体の複数層を備えるリチウムイオン二次電池であって、
上記高分子接着剤は、フッ素系樹脂、フッ素系樹脂を主成分とする混合物、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールを主成分とする混合物の少なくともひとつを含むことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項3】

電極積層体の複数層が、正極と負極を切り離された複数のセパレータ間に交互に配置することにより形成されたことを特徴とする請求項2記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】

10

20

電極積層体の複数層が、正極と負極を巻き上げられたセパレータ間に交互に配置することにより形成されたことを特徴とする請求項 2 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 5】

イオン伝導性高分子は、モノマー（プレポリマー）と多官能化合物を共重合して得た架橋高分子であって、

上記イオン伝導性高分子は上記モノマー（プレポリマー）としてポリ（アクリル酸アルキルエステル）またはポリ（メタクリル酸アルキルエステル）の少なくともひとつを含み、上記多官能化合物は、エチレングリコールジメタクリレートまたはトリメチロールプロパントリアクリレート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。

【請求項 6】

セパレータは、絶縁性を有し、多孔膜、網、不織布の少なくともいずれかであることを特徴とする請求項 1 あるいは請求項 5 記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項 7】

接着強度を確保する高分子接着剤とイオン伝導性高分子とを混合させ、接着剤を準備する工程と、

セパレータの両面に上記接着剤を塗布する工程と、

上記接着剤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するように貼り合わせ電池積層体を形成する工程と、

上記電池積層体を乾燥させる工程と

を備えたりチウムイオン二次電池の製造方法であって、

上記高分子接着剤は、フッ素系樹脂、フッ素系樹脂を主成分とする混合物、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールを主成分とする混合物の少なくともひとつを含み、上記イオン伝導性高分子は、モノマー（プレポリマー）と多官能化合物を共重合して得た架橋高分子であって、

上記モノマー（プレポリマー）としてポリ（アクリル酸アルキルエステル）またはポリ（メタクリル酸アルキルエステル）の少なくともひとつを含み、

上記多官能化合物は、エチレングリコールジメタクリレートまたはトリメチロールプロパントリアクリレートであることを特徴とするリチウムイオン二次電池の製造方法。

【請求項 8】

電池積層体を乾燥させる工程の後、電解液を注入する工程を備えることを特徴とする請求項 7 記載のリチウムイオン二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムイオン二次電池、およびその製造方法に関するものである。詳しくは、薄型等の任意の形態をとりうる電池構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

携帯電子機器の小型・軽量化への要望は非常に大きい。その実現は電池の性能向上に大きく依存するものであり、これに対応すべく多様な電池の開発、改良が進められてきた。電池に要求される特性は、高電圧、高エネルギー密度、安全性、形状の任意性等がある。リチウムイオン二次電池は、これまでの電池の中でももっとも高電圧かつ高エネルギー密度が実現されることが期待される二次電池であり、現在でもその改良が盛んに進められている。

【0003】

リチウムイオン二次電池は、その主要な構成要素として、正極および負極と、この正極および負極に挟まれるイオン伝導層を有する。現在実用に供されているリチウムイオン二次電池において、正極には、リチウム - コバルト複合酸化物等の粉末からなる正極活物質を集電体に塗布し板状としたものが用いられ、負極には、炭素系材料の粉末からなる負極活物質を集電体に塗布し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

10

20

30

40

50

プロピレン等の多孔質フィルムに非水系の電解液を満たしたものが用いられている。

【0004】

現状のリチウムイオン二次電池においては、金属等でできた筐体を用いられている。筐体がなければ、イオン伝導層と正極および負極との接合を維持することが困難であり、この接合部からの剥離により電池特性が劣化してしまう。しかし、上記筐体はリチウムイオン二次電池の重量を大きくし小型・軽量化を困難にするとともに上記筐体の剛直性のために任意形状の形成をも困難にしている。

【0005】

リチウムイオン二次電池の軽量化、薄型化を目的とし、現在、剛直な筐体を必要としない電池の研究が盛んに行われている。この目的達成のためには、正極および負極とイオン伝導層とを接合し、外部から力をかけなくてもその接合状態を維持することが必要になる。

10

【0006】

これに関する方法として、電子伝導性のポリマーで活物質を接着して電極を形成し、高分子電解質で電極間を接合した構造、あるいは、電極とセパレータを液体接着混合物で接合した構造が米国特許5,437,692号に開示されている。また、ゲル電解質でイオン伝導層を形成する方法もWO95/15,589に開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記米国特許5,437,692号に開示された方法では十分な接合強度が得られず、電池として十分に薄くできず、また、イオン伝導層と電極との間のイオン伝導抵抗も高く、充放電特性などの電池特性が、実用上問題点であった。また、上記WO95/15,589の方法では、可塑性のイオン伝導層を接合するので、十分な接合強度が得られず、電池として十分に薄くできないという問題があった。

20

【0008】

この発明は、上記のような問題を解決し、イオン伝導層と電極との間の接着強度とイオン伝導性を同時に確保し、薄型で充放電特性などの電池特性が優れたリチウムイオン二次電池を得ることを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

請求項1に係る発明は、正極と、負極と、電解質を保持したセパレータと、上記正極および負極の少なくともいずれかを上記セパレータに接合する接着性樹脂層とを備え、該接着性樹脂層が、接着強度を確保する高分子接着剤とイオン伝導性高分子とを具備するリチウムイオン二次電池であって、接着強度を確保する高分子接着剤は、フッ素系樹脂、フッ素系樹脂を主成分とする混合物、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールを主成分とする混合物の少なくともひとつを含むものである。

30

【0010】

請求項2に係る発明は、正極と、負極と、電解質を保持したセパレータと、上記正極および負極の少なくともいずれかを上記セパレータに接合する接着性樹脂層とを備え、該接着性樹脂層が、接着強度を確保する高分子接着剤とイオン伝導性高分子を有する化合物とを具備する電極積層体の複数層を備えるリチウムイオン二次電池であって、高分子接着剤は、フッ素系樹脂、フッ素系樹脂を主成分とする混合物、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールを主成分とする混合物の少なくともひとつを含むリチウムイオン二次電池である。

40

【0011】

請求項3に係る発明は、請求項2記載のリチウムイオン二次電池において、電極積層体の複数層が、正極と負極を切り離された複数のセパレータ間に交互に配置することにより形成されたものである。

【0012】

請求項4に係る発明は、請求項2記載のリチウムイオン二次電池において、電極積層体の複数層が、正極と負極を巻き上げたセパレータ間に交互に配置することにより形成された

50

ものである。

【0013】

請求項5に係る発明は、上記請求項1に記載のリチウムイオン二次電池であって、イオン伝導性高分子は、モノマー（プレポリマー）と多官能化合物を共重合して得た架橋高分子であって、モノマー（プレポリマー）としてポリ（アクリル酸アルキルエステル）またはポリ（メタクリル酸アルキルエステル）の少なくともひとつを含み、上記多官能化合物は、エチレングリコールジメタクリレートまたはトリメチロールプロパントリアクリレートであるものである。

【0014】

請求項6に係る発明は、上記請求項1あるいは5に記載のリチウムイオン二次電池であって、セパレータは、絶縁性を有し、多孔膜、網、不織布の少なくともいずれかであるものである。

【0015】

請求項7に係る発明は、リチウムイオン二次電池の製造方法であって、接着強度を確保する高分子接着剤とイオン伝導性高分子とを混合させ、接着剤を準備する工程と、セパレータの両面に上記接着剤を塗布する工程と、上記接着剤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するように貼り合わせ電池積層体を形成する工程と、上記電池積層体を乾燥させる工程とを備えるリチウムイオン二次電池の製造方法であって、高分子接着剤は、フッ素系樹脂、フッ素系樹脂を主成分とする混合物、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールを主成分とする混合物の少なくともひとつを含み、イオン伝導性高分子は、モノマー（プレポリマー）と多官能化合物を共重合して得た架橋高分子であって、モノマー（プレポリマー）としてポリ（アクリル酸アルキルエステル）またはポリ（メタクリル酸アルキルエステル）の少なくともひとつを含み、多官能化合物は、エチレングリコールジメタクリレートまたはトリメチロールプロパントリアクリレートであるものである。

【0016】

請求項8に係る発明は、上記請求項7に係るリチウムイオン二次電池の製造方法であって、電池積層体を乾燥させる工程の後、電解液を注入する工程を備えるものである。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明者らは、セパレータと電極板の好ましい接着方法に関し、鋭意検討した結果、本発明に達した。すなわち、本発明に係るリチウムイオン二次電池は、図1に示すように、正極集電体2上に正極活物質層3を有する正極1、負極集電体5上に負極活物質層6を有する負極4、電解液を保持したセパレータ7、正極1とセパレータ7および負極4とセパレータ7とを接合する接着性樹脂層8を備えたリチウムイオン二次電池において、接着性樹脂層8がポリフッ化ビニリデンまたはポリビニルアルコールとイオン伝導性高分子とを有するものである。

【0018】

ここで、セパレータ7を用いるのは、電池の内部短絡等に対してその安全性を確保するためのものであり、正極1および負極4とセパレータ7を接着性樹脂層8で接着するのは、その機械的強度を確保するためであることは言うまでもなく、接着性樹脂層8がポリフッ化ビニリデンまたはポリビニルアルコールとイオン伝導性高分子とを有することによって、高イオン電導度を得ることができる。つまり、接着性樹脂層8に含まれるイオン伝導性高分子は電池特性を確保するための必須要件としての、高イオン電導度を得るために存在させるためのものであり、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルアルコールは正極1及び負極4とセパレータ7との接着強度を確保するためのものであり、接着性樹脂層8によって、高イオン電導度と接着強度の両方の特性を同時に確保することができる。

【0019】

本発明の骨子である接着剤となる高分子としては、少なくとも電解液に溶解せず、電池内で反応しないものでなければならない。しかも接着強度とイオン伝導性の両方を同時に確

10

20

30

40

50

保できるものでなければならない。

【0020】

接着強度に対しては、我々の鋭意検討の結果、例えば、フッ素系樹脂もしくはフッ素系樹脂を主成分とする混合物、ポリビニルアルコールあるいはポリビニルアルコールを主成分とする混合物が有効であることを見いだした。具体的には、フッ化ビニリデン、4-フッ化エチレンなどのフッ素原子を分子構造内に有する重合体もしくは共重合体、ビニルアルコールを分子骨格に有する重合体もしくは共重合体、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、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキサイドなどとの混合物などが使用可能である。特に、平均分子量(Mw)が10万乃至100万のポリフッ化ビニリデンまたはポリビニルアルコールが有効である。また接着強度の特性を損なうことなく、イオン伝導性高分子の特性も確保できる。

10

【0021】

イオン伝導性に対しては、上記ポリフッ化ビニリデンまたはポリビニルアルコールと併用して用いることのできる化合物として、次に掲げる分子中に1個以上のエチレンオキシド基を有する化合物が有効となることを見い出している。すなわち、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの単純な脂肪族ポリエーテル類の単独あるいは複合したものや、例えば米国特許4,578,326号、4,579,793号、4,620,944号などに記載されている少なくともエチレンオキシド基を有する化合物などが本発明に用いることができる。

20

【0022】

また、エチレンオキシド基を有する化合物と同様の効果を有するものとして、ポリ(アクリル酸アルキルエステル)またはポリ(メタクリル酸アルキルエステル)、例えばポリ(アクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸メチル)、ポリ(アクリル酸エチル)、ポリ(メタクリル酸エチル)、ポリ(アクリル酸プロピル)、ポリ(メタクリル酸プロピル)、ポリ(アクリル酸イソプロピル)、ポリ(メタクリル酸イソプロピル)、ポリ(アクリル酸ブチル)、ポリ(メタクリル酸ブチル)、ポリ(アクリル酸イソブチル)、ポリ(メタクリル酸イソブチル)、ポリ(アクリル酸ヘキシル)、ポリ(メタクリル酸ヘキシル)などの化合物の単独あるいは共重合体などが、ポリフッ化ビニリデンと併用して用いることができる。また、当然のことながらこれらの化合物のモノマー(プレポリマー)と多官能化合物、例えばエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレートなどを共重合して得た架橋高分子も本発明に用いることができる。

30

【0023】

また、ポリ(アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル)、ポリ(アクリル酸ヒドロキシアルコキシエステル)、ポリ(メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル)またはポリ(メタクリル酸ヒドロキシアルコキシエステル)の中から選ばれる。これらの化合物としては、ポリ(ヒドロキシエチルアクリレート)、ポリ(ヒドロキシエチルメタクリレート)、ポリ(ヒドロキシプロピルアクリレート)、ポリ(ヒドロキシプロピルメタクリレート)、ポリ(ジエチレングリコールモノアクリレート)、ポリ(ジエチレングリコールモノメタクリレート)、ポリ(ジプロピレングリコールモノアクリレート)、ポリ(ジプロピレンリコールモノメタクリレート)、ポリ(ポリエチレングリコールモノアクリレート)、ポリ(ポリエチレングリコールモノメタクリレート)、ポリ(ポリプロピレングリコールモノアクリレート)、ポリ(ポリプロピレングリコールモノメタクリレート)などが、ポリフッ化ビニリデンと併用して、最も好ましく用いることができるものである。

40

【0024】

また、上記ポリ(アクリル酸ヒドロキシアルキルエステル)、ポリ(アクリル酸ヒドロキシアルコキシエステル)、ポリ(メタクリル酸ヒドロキシアルキルエステル)またはポリ(メタクリル酸ヒドロキシアルコキシエステル)は、上記エチレンオキシド基を有する化合物、あるいは上記ポリ(アクリル酸アルキルエステル)またはポリ(メタクリル酸アル

50

キルエステル)などと併用して用いることも好ましい結果を与える。

【0025】

本発明に係る正極活物質層3としては、活物質として、たとえばコバルト、マンガン、ニッケル等の遷移金属の複合酸化物、カルコゲン化合物、あるいはこれらの複合化合物、各種の添加元素を有するものなど、限定されることなく使用可能である。また負極活物質層6としては、炭素質材料が好ましく用いられるが、本発明の電池においては、化学的特性に関わらず用いることができる。これら活物質の形状は粒状のものが用いられる。粒径は0.3から20 μm のものが使用可能である。特に好ましくは1から5 μm のものである。粒径が小さすぎる場合には接着時の接着剤による活物質表面の被覆面積が大きくなりすぎ、充放電時のリチウムイオンのドーブ、脱ドーブが効率よく行われず、電池特性が低下してしまふ。粒径が大きすぎる場合は、活物質層3、6の薄膜化が容易でなく、また、活物質の充填密度が低下するのみならず、形成された活物質層3、6の表面の凹凸が大きくなりセパレータ7との接着が良好に行われなため好ましくない。

10

【0026】

正極1および負極4に用いられる正極集電体2および負極集電体5としては、電池内で安定な金属であれば使用可能であるが、正極集電体2としてアルミニウム、負極集電体5として銅が好ましく用いられる。集電体2、5の形状は箔、網状、エクスパンドメタル等いずれのものでも使用可能であるが、網状、エクスパンドメタル等の表面積が大きいものが接着強度を得るため、また、接着後の電解液含浸を容易にする点から好ましい。

【0027】

セパレータ7としては、絶縁性の多孔膜、網、不織布等で十分な強度があればどのようなものでも使用可能であり、特に限定するものではないが、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなる多孔質膜の使用が接着性、安全性の確保の観点から好ましい。フッ素樹脂系のものを使用する場合などは、プラズマなどで表面を処理することで接着強度を確保する必要がある場合がある。

20

【0028】

電解液としては、ジメトキシエタン、ジエチルエーテル等のエーテル系溶剤、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のエステル系溶剤の単独、混合が用いられる。電解質としては LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などが使用可能である。

30

【0029】

上記のように、この発明において、正極1および負極4とセパレータ7とが接合され、接着強度と高イオン伝導性が確保できたので、従来の電池で問題となっていた正極1および負極4電極とセパレータ7間の剥離を防止することができるとともに、電池特性、特にエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池を得ることができるようになった。そしてこの構造は、電池構造を維持するための筐体を不要にし、リチウムイオン電池の軽量化、薄型化を可能にする。

【0030】

また、セパレータ7と正極1および負極4との接着強度が高いため、形成されたりチウムイオン二次電池に変形を与えるような外力、あるいは内部の熱応力が働いた場合、正極1および負極4内部で破壊される構造にもなっており、電池の安全性を維持できるという効果もある。

40

【0031】

また、本発明の重要な効果は、電池としての充放電特性を向上できたことである。電池の充放電効率を決める重要な要因の一つは、電極間の抵抗の大きさである。従来の構造の薄型電池では、高分子鎖の絡み合いにより電解液を保持することにより電解液を保持するゲル電解質が用いられてきたが、温度を上昇させた際に保持液が染みだして電極と電解質間の剥離が起こりやすくなり、電極間抵抗が大きくなる。本発明においては新たにイオン伝導部を有する高分子材料を導入することにより、温度が上昇しても電解液が染み出すことがなくなるため、電極間抵抗を低く抑えることができ、その結果充放電特性が向上する。

50

【0032】

以上の実施の形態では、セパレータ7の両側の面に正極1と負極4と接合した単一の電極積層体9からなる単層電極型電池の例を示したが、図2に示すように、切り離れたセパレータ7間に正極1および負極4を交互に配置し、電極積層体9の複数層を形成したものの、図3および図4に示すように、巻き上げられたセパレータ7間に正極1および負極4を交互に配置し、電極積層体の複数層を形成した積層電極型電池にも適用できる。さらには、折り畳んだセパレータ7間に正極1および負極4を配置してもよく、電極積層体9の複数層を有する積層電極型電池により、積層に比例して電池容量を大きくすることができる。

【0033】

本発明では、接着強度と高イオン伝導性が確保できたので、上記のような積層電極型電池としても、強固な外装缶を必要とせず、コンパクトで、かつ高性能で電池容量が大きな積層電極型電池が得られる。

10

【0034】**【実施例】**

以下に、図1～4に示した本発明のリチウムイオン二次電池の実施例について詳細に説明する。

実施例1

(正極の作製) LiCo_2O を87重量部、黒鉛粉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と略す)に分散す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 の活物質薄膜に形成した。この活物質薄膜上部に正極集電体となる厚さ30 μm のアルミニウム網を載せ、さらにこのアルミニウム網上部に再度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塗布した。これを60の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にして、正極集電体2と正極活物質との集積体を形成した。この集積体を400 μm に圧延することにより正極活物質層3を形成した正極1を作製した。この正極1を電解液に浸漬させた後に正極活物質層3と正極集電体2との剥離強度を測定したところ20～25 gf/cm の値を示した。

20

【0035】

(負極の作製) メソフェーズマイクロピーズカーボン(大阪ガス製)95重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量部をNMPに分散して作製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 の負極活物質薄膜に形成した。この負極活物質膜上部に負極集電体となる厚さ20 μm の銅網を載せ、さらにこの銅網上部に再度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塗布した。これを60の乾燥機中に60分間放置して半乾き状態にし、負極集電体5と負極活物質との集積体を形成した。この作製した積層体を400 μm に圧延することにより、負極活物質層6を形成した負極4を作製した。この負極4を電解液に浸漬させた後に負極活物質層6と負極集電体4との剥離強度を測定したところ、10～15 gf/cm の値を示した。

30

【0036】

(接着剤の調整) 平均分子量(Mw)が10,000のポリエチレングリコール(Aldrich社製)3.0重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)2.0重量部、NMP95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剤を作製した。

40

【0037】

(電池の作製) セパレータ7として用いる多孔性のポリプロピレンシート(ヘキスト製商品名セルガード#2400)の両面に上記接着剤を塗布した。その後、接着剤が乾燥する前に上記正極1および負極4をセパレータを挟んで対向するようそれぞれ密着させ、貼り合わせることにより、正極1、セパレータ7および負極4を接合した電池積層体を作製した。貼りあわせた電池積層体を60の温風乾燥機に2時間入れNMPを蒸発させた。NMPが完全に蒸発した後、エチレンカーボネート(関東化学社製)と1,2-ジメトキシエタン(和光純薬社製)の混合溶媒(モル比で1:1)に LiPF_6 (東京化成社製)を

50

1.0 mol/dm³ の濃度で溶解させた電解液を室温下で注入した。

【0038】

次に、この段階で正極活物質層3とセパレータ7、負極活物質層6とセパレータ7の剥離強度を測定したところ、その強度はそれぞれ25~30 gf/cm、15~20 gf/cmであった。この電解液注入後の電池積層体をアルミラミネートフィルムでパックし、熱融着して封口処理を行うことにより、リチウムイオン二次電池を得た。

【0039】

実施例2. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。(接着剤の調整)平均分子量(Mw)が70,000のポリエチレングリコール(和光純薬社製)1.5重量部、平均分子量(Mw)が6,000のポリエチレングリコール(和光純薬社製)1.5重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)2.0重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

10

【0040】

実施例3. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。(接着剤の調整)平均分子量(Mw)が3,000のポリプロピレングリコール・ジオール型(和光純薬社製)2.5重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)2.5重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0041】

実施例4. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。(接着剤の調整)平均分子量(Mw)が350,000のポリ(メチルメタクリレート)(Aldrich社製)3.0重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)2.0重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

20

【0042】

実施例5. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整)平均分子量(Mw)が95,000のポリ(エチルアクリレート)(Aldrich社製)2.5重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)2.5重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分攪拌することによって粘性のある接着剤を作製した。

30

【0043】

実施例6. 上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整)2-ヒドロキシエチルアクリレート(和光純薬社製)5重量部、2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(和光純薬社製)0.05重量部、ベンゼン(和光純薬社製)94.95重量部を四ツ口フラスコに入れて、ベンゼンの還流温度で1時間加熱攪拌して、2-ヒドロキシエチルアクリレートの重合をおこなった。この溶液からベンゼンをエバポレートして、固体のポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート)を得た。

40

【0044】

上記固体のポリ(2-ヒドロキシエチルアクリレート)3.0重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)2.0重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

【0045】

実施例7. 上記実施例6において、2-ヒドロキシエチルアクリレートの代わりに2-ヒドロキシエチルメタクリレート(和光純薬社製)を用いて、実施例6と同様にして固体のポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)を得た。

50

【0046】

この固体のポリ(2-ヒドロキシエチルメタクリレート)を上記実施例6と同様に、調整して接着剤を作製した。この接着剤を用いて、上記実施例1と同様にリチウムイオン二次電池を作製した。

【0047】

実施例8．上記実施例6において、2-ヒドロキシエチルアクリレートの代わりに平均分子量360のポリ(エチレングリコール)メタクリレート(Aldrich社製)を用いて、固体のポリ[ポリ(エチレングリコール)メタクリレート]を得た。

【0048】

上記固体のポリ[ポリ(エチレングリコール)メタクリレート]3.0重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)2.0重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、上記実施例6と同様に接着剤を作製した。この接着剤を用いて、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

10

【0049】

実施例9．上記実施例6において、2-ヒドロキシエチルアクリレートの代わりに平均分子量260のポリ(プロピレングリコール)メチルエーテルアクリレート(Aldrich社製)を用いて、実施例6と同様にして固体のポリ[ポリ(プロピレングリコール)メチルエーテルアクリレート]を得た。

【0050】

この固体のポリ[ポリ(プロピレングリコール)メチルエーテルアクリレート]3.0重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)2.0重量部、NMP95重量部の組成比率で混合して、実施例6と同様にして接着剤を作製した。この接着剤を用いて、実施例1と同様にしてリチウムイオン二次電池を得た。

20

【0051】

実施例10．上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整)平均分子量(Mw)が70,000のポリエチレングリコール(和光純薬社製)1.5重量部、平均分子量(Mw)が6,000のポリエチレングリコール(和光純薬社製)1.5重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリビニルアルコール2.0重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

30

【0052】

実施例11．上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整)平均分子量(Mw)が70,000のポリエチレングリコール(和光純薬社製)1.5重量部、平均分子量(Mw)が6,000のポリエチレングリコール(和光純薬社製)1.5重量部、平均分子量(Mw)が534,000のポリビニルアルコールおよびポリフッ化ビニリデンの混合物(混合比は重量で9:1)2.0重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、均一溶液になるように十分攪拌し粘性のある接着剤を作製した。

40

【0053】

実施例12．負極および正極の作製、接着剤の調整を上記実施例1と同様に行い、2枚のセパレータのそれぞれの片面に調整した接着剤を塗布し、この塗布した面の間に負極を挟み、密着させて張り合わせた後、60の温風乾燥機に2時間入れNMPを蒸発させた。

【0054】

負極を間に接合したセパレータを所定の大きさに打ち抜き、この打ち抜いたセパレータの一方の面に上記調整した接着剤を塗布し、所定の大きさに打ち抜いた正極を張り合わせ、さらに、所定の大きさに打ち抜いた別のセパレータの一方の面に上記調整した接着剤を塗布し、この別のセパレータの塗布面を先に張り合わせた正極の面に張り合わせた。この工

50

程を繰り返し、複数層の電極積層体を有する電池体を形成し、この電池体を加圧しながら乾燥し、図2に示したような、平板状積層構造電池体を作製した。

【0055】

この平板状積層構造電池体に、上記実施例1と同様に電解液を注入し、封口処理してリチウムイオン二次電池を得た。

【0056】

本実施例において、2枚のセパレータ間に上記と同様の方法で正極を密着させて張り合わせたセパレータの面に接着剤を塗布して、塗布面に負極を張り合わせ、この上に、2枚のセパレータ間に正極を張り合わせた別のセパレータを張り合わせる工程を繰り返してもよい。

10

【0057】

実施例13. 負極および正極の作製、接着剤の調整を上記実施例1と同様に行い、帯状の2枚のセパレータのそれぞれの片面に調整した接着剤を塗布し、この塗布した面の間に帯状の正極を挟み、密着させて張り合わせた後、60の温風乾燥機に2時間入れNMPを蒸発させた。

【0058】

正極を間に接合した帯状のセパレータの一方の面に調整した接着剤を塗布し、このセパレータの一端を一定量折り曲げ、折り目に負極を挟み、重ね合わせてラミネータに通した。引き続き、帯状のセパレータの他方の面に調整した接着剤を塗布し、先に折り目に挟んだ負極と対向する位置に別の負極を張り合わせ、セパレータを長円状に巻き上げ、さらに別の負極を張り合わせつつセパレータをまきあげる工程を繰り返し、複数層の電極積層体を有する電池体を形成し、この電池体を加圧しながら乾燥し、図3に示したような、平板状巻型積層構造電池体を作製した。

20

【0059】

この平板状巻型積層構造電池体に、上記実施例1と同様に電解液を注入し、封口処理してリチウムイオン二次電池を得た。

【0060】

本実施例では、帯状のセパレータ間に帯状の正極を接合したものを巻き上げつつ、負極を張り合わせる例を示したが、逆に、帯状のセパレータ間に帯状の負極を接合したものを巻き上げつつ、正極を張り合わせる方法でも良い。

30

【0061】

また、本実施例においてはセパレータを巻き上げる方法を示したが、帯状のセパレータ間に帯状の負極または正極を接合したものを折り畳みつつ、正極または負極を張り合わせる方法でも良い。

【0062】

実施例14. 負極および正極の作製、接着剤の調整を上記実施例1と同様に行う。帯状の正極を帯状の2枚のセパレータ間に配置し、帯状の負極を一方のセパレータの外側に一定量突出させて配置する。各セパレータの内側の面および負極を配置したセパレータの外側の面に、調整した接着剤を塗布し、正極と2枚のセパレータと負極とを重ね合わせてラミネータに通し、引き続き他方のセパレータの外側の面に調整した接着剤を塗布し、突出した負極をこの塗布面に折り曲げて張り合わせ、この折り曲げた負極を内側に包み込むようにラミネートしたセパレータを長円状に巻き上げ、複数層の電極積層体を有する電池体を形成し、この電池体を加圧しながら乾燥し、図4に示したような、平板状巻型積層構造電池体を作製した。

40

【0063】

この平板状巻型積層構造電池体に、上記実施例1と同様に電解液を注入し、封口処理してリチウムイオン二次電池を得た。

【0064】

本実施例では、帯状のセパレータ間に帯状の正極を配置し、一方のセパレータの外側に負極を配置して巻き上げる例を示したが、逆に、帯状のセパレータ間に帯状の負極を配置し

50

一方のセパレータの外側に正極を配置して巻き上げる方法でも良い。

【0065】

上記実施例12～14において、積層数を種々変化させた結果、積層数に比例して電池容量が増加した。

【0066】

比較例1．上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整)平均分子量(Mw)が534,000のポリフッ化ビニリデン(Aldrich社製)5.0重量部、NMP95重量部の組成比率で混合し、均一に攪拌して接着剤を作製した。

10

【0067】

比較例2．上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整)平均分子量(Mw)が10,000のポリエチレングリコール(Aldrich社製)5.0重量部を、N-メチルピロリドン95重量部の組成比率で混合し、均一に攪拌して接着剤を作製した。

【0068】

比較例3．上記実施例1の接着剤の調整のみを次に示すように変更して、リチウムイオン二次電池を作製した。

(接着剤の調整)平均分子量(Mw)が350,000のポリ(メチルメタクリレート)(Aldrich社製)5.0重量部を、N-メチルピロリドン95重量部の組成比率で混合し、均一に攪拌して接着剤を作製した。

20

【0069】

上記、実施例1～11および比較例1～3

で得たリチウムイオン二次電池の特性を評価した。表1に正極1とセパレータ7、負極4とセパレータ7の接着強度(剥離強度)および電池(セル)の電気抵抗の測定結果をまとめて示す。

【0070】

【表1】

【0071】

上記表1の結果から明らかなように、実施例1～11のリチウムイオン二次電池はイオン導電性と接着強度の両方を同時に確保したものとなっていることがわかる。一方、比較例1の電池は、接着強度が確保されているが十分なイオン導電性が得られていない。また比較例2～3の電池はイオン導電性が確保されているが接着強度が充分とは言えない。実施例1～11と比較例1～3との差異は、セパレータ7と正極1および負極4との接着に用いた接着剤からなる接着性樹脂層8によるものと推察される。すなわち、実施例1～11に用いた接着剤によれば、接着性樹脂層8をイオン導電性と接着強度の両方を同時に確保するものとすることができる。

30

【0072】

【発明の効果】

以上のように、本発明のリチウムイオン二次電池では、正極、負極、電解質を保持するセパレータおよびこのセパレータと上記正極および負極とを接合する接着性樹脂層によって構成され、この接着樹脂層は、フッ素系樹脂、フッ素系樹脂を主成分とする混合物、ポリビニルアルコールまたはポリビニルアルコールを主成分とする混合物の少なくともひとつを含むので、該接着性樹脂層が高イオン伝導性と接着強度の両方を同時に確保するようにしているので、薄型で安全性が確保され、かつ充放電効率(特にエネルギー密度)の高い実用的なリチウムイオン二次電池を提供することができる。また、本発明では、接着強度と高イオン伝導性が確保できたので、積層電極型電池としても、強固な外装缶を必要とせず、コンパクトで、かつ高性能で電池容量が大きな積層電極型電池が得られる。

40

【図面の簡単な説明】

50

【図1】 本発明のリチウムイオン二次電池の一実施の形態を説明する主要部断面模式図である。

【図2】 本発明のリチウムイオン二次電池の他の実施の形態を説明する主要部断面模式図である。

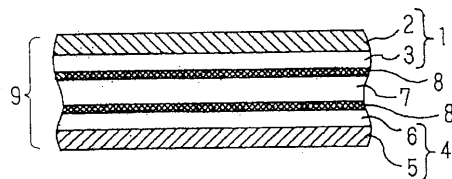
【図3】 本発明のリチウムイオン二次電池の他の実施の形態を説明する主要部断面模式図である。

【図4】 本発明のリチウムイオン二次電池の他の実施の形態を説明する主要部断面模式図である。

【符号の説明】

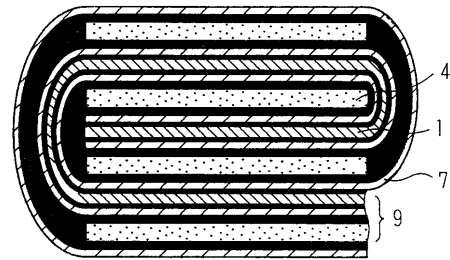
1 正極、2 正極集電体、3 正極活物質、4 負極、5 負極集電体、6 負極活物質、7 セパレータ、8 接着性樹脂層、9 電極積層体

【図1】

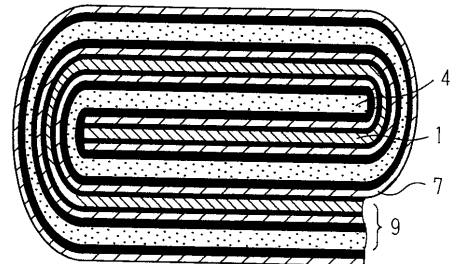


- | | |
|-----------|-----------|
| 1: 正極 | 5: 負極集電体 |
| 2: 正極集電体 | 6: 負極活物質層 |
| 3: 正極活物質層 | 7: セパレータ |
| 4: 負極 | 8: 接着性樹脂層 |
| | 9: 電極積層体 |

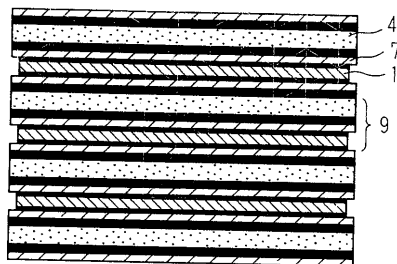
【図3】



【図4】



【図2】



フロントページの続き

- (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
- (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 村井 道雄
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 犬塚 隆之
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 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

審査官 新居田 知生

- (56)参考文献 特開平07-161381(JP,A)
特開平06-188030(JP,A)
特開昭59-173977(JP,A)
特開平08-007882(JP,A)
特開平08-321325(JP,A)
特開平07-176323(JP,A)
特開平08-250100(JP,A)
特開平05-226004(JP,A)
特開平05-067477(JP,A)
特開平08-124570(JP,A)
特開平06-243896(JP,A)
特開平07-235329(JP,A)
特開平03-084809(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/40