

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4238645号  
(P4238645)

(45) 発行日 平成21年3月18日(2009.3.18)

(24) 登録日 平成21年1月9日(2009.1.9)

(51) Int. Cl.	F I	
HO 1 M 2/34 (2006.01)	HO 1 M 2/34	B
HO 1 M 2/30 (2006.01)	HO 1 M 2/30	D
HO 1 M 2/20 (2006.01)	HO 1 M 2/20	Z
HO 1 M 10/36 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 O 3
HO 1 M 4/58 (2006.01)	HO 1 M 10/00	1 1 7
請求項の数 12 (全 34 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2003-168213 (P2003-168213)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成15年6月12日(2003.6.12)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2005-5163 (P2005-5163A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成17年1月6日(2005.1.6)	(74) 代理人	100072349
審査請求日	平成16年9月28日(2004.9.28)		弁理士 八田 幹雄
		(74) 代理人	100102912
			弁理士 野上 敦
		(74) 代理人	100110995
			弁理士 奈良 泰男
		(74) 代理人	100111464
			弁理士 齋藤 悦子
		(74) 代理人	100114649
			弁理士 宇谷 勝幸
		(74) 代理人	100124615
			弁理士 藤井 敏史
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 バイポーラ電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

集電体の片方の面上に正極層を有し、他方の面上に負極層を有するバイポーラ電極を電解質層を介して積層した電池要素が少なくとも1以上存在し、検知タブを有するバイポーラ構造の電池において、

少なくとも電池要素の周囲全体が1以上の樹脂によって被覆されていることを特徴とするバイポーラ電池。

【請求項2】

バイポーラ構造の集電体の一部が前記樹脂の外部に露出していることを特徴とする請求項1に記載のバイポーラ電池。

【請求項3】

樹脂において、樹脂の硬度 J I S A が 5 ~ 9 5 の範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載のバイポーラ電池。

【請求項4】

樹脂において、樹脂の 1 0 H z ~ 1 k H z の誘電正接が、 - 3 0 ~ 8 0 の温度範囲で、  $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-1}$  の範囲にあることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載のバイポーラ電池。

【請求項5】

樹脂が、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ナイロン系樹脂およびオレフィン系樹脂からなる群より、単独、若しくは複合で選ばれることを特徴とする請求項1~4のいずれか

1 項に記載のバイポーラ電池。

【請求項 6】

電池要素の最外部集電体部位が、他の集電体に対し、2 ~ 50 倍の厚さを有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のバイポーラ電池。

【請求項 7】

当該樹脂の少なくとも一部に、被覆厚さを一般面より薄くした部位を有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のバイポーラ電池。

【請求項 8】

電池の正極電極材料が、Li - Mn系複合酸化物であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載のバイポーラ電池。

10

【請求項 9】

電池の負極電極材料が、結晶性炭素材および非結晶性炭素材よりなる群から選ばれることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のバイポーラ電池。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 に記載のバイポーラ電池を直列、並列または直列と並列の混合に接続することを特徴とする組電池モジュール。

【請求項 11】

請求項 10 記載の組電池モジュールを少なくとも 2 以上直列、並列または直列と並列の複合に接続したことを特徴とする組電池。

【請求項 12】

請求項 10 記載の組電池モジュールおよび / または請求項 11 に記載の組電池を搭載することを特徴とする車両。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、正極と負極の組み合わせの直列構成が少なくとも 1 以上存在し、検知タブを有するバイポーラ構造の電池およびその製造方法、並びに該電池を用いた組電池とこれを搭載した車両に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般の電池で外部に樹脂を被覆したものは、全て防水のため金属缶外装を更に樹脂被覆したものである。

30

【0003】

従来のバイポーラ電池には、シート状の電池要素を有し、水分との接触を嫌うリチウム二次シート電池である場合には、該シート状の電池要素は防水性のフィルムからなる袋体内に収納されるものが記載されている（例えば、特許文献 1 の段落 0021 参照）。

【0004】

さらに、携帯電話等の小型の電子機器に使用されるリチウムイオン電池やポリマーリチウム電池でも、複数の部材から構成された防水型の筐体の創造方法として、筐体の構成部材を型に装着した状態で、型に設けた接着性樹脂注入口から筐体の接合部に沿って接合部を一周する内部部品とは接触しない接着性樹脂充填路に接着性樹脂を注入して接着性樹脂を硬化させる方法が提案されている（例えば、特許文献 2 参照。）。これによれば、筐体を構成する複数部材同士の接合部近傍を接着性樹脂で被覆して、接合部の防水性を高めることができるというものである。

40

【0005】

【特許文献 1】

特開 2000 - 195495 号公報

【特許文献 2】

特開 2002 - 334687 号公報

【0006】

50

**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記特許文献1に記載の電池では、防水性を確保することはできるものの、例えば、こうした電池を車両、特に電気自動車、燃料電池自動車、ハイブリッド自動車の駆動電源や補助電源として搭載して利用しようとする場合には、走行時に発生する振動や衝撃を受けるため、かかる防水性のフィルムからなる袋体だけでは、袋体内部に収納される電池要素に防振性や耐衝撃性を付与することができなかった。同様に、こうした車両用電源として利用する場合、大電流による充放電による電池、特に電極タブの取り出し部の発熱による気密性の低下や絶縁性、耐熱性、耐電解液性、均圧保持性の低下などの問題があるが、こうした問題に対しても、上記防水性のフィルムからなる袋体だけでは充分でない場合もある。

10

**【0007】**

また、上記特許文献2に記載の筐体を利用する小型機器の電池などでも、防水性を確保することはできるものの、使用用途が主に携帯電話などの小型機器であり、筐体部材同士の接合部だけを外部ないし内部から接着性樹脂で防水シールするだけでは、上記と同様に車両用電源として利用する場合、走行時に発生する振動や衝撃を受けた場合、筐体内部の電池に対する十分な防振性や耐衝撃性を付与することはできなかった。同様に、こうした車両用電源として利用する場合、大電流による充放電による電池、特に電極タブの取り出し部の発熱による気密性の低下や絶縁性、耐熱性、耐電解液性、均圧保持性の低下などの問題があるが、こうした問題に対しても、上記防水シールだけでは充分でない場合もある。

20

**【0008】**

そこで、本発明が目的とするところは、水分との接触を嫌うリチウム二次シート電池の主要な用途である携帯機器用電源に求められていた防水性に加え、車両に搭載可能な電源として、新たに気密性を有し、さらに防振性、耐衝撃性を向上してなるバイポーラ電池をおよびその製造方法、並びに該電池を用いた組電池とこれらを搭載した車両を提供することである。

**【0009】**

さらに、本発明では、上記目的に加えて、更に絶縁性、耐熱性、耐電解液性、均圧保持性を向上させたバイポーラ電池およびその製造方法、並びに該電池を用いた組電池とこれらを搭載した車両を提供することである。

30

**【0010】****【課題を解決するための手段】**

本発明は、正極と負極の組み合わせの直列構成が少なくとも1以上存在し、検知タブを有するバイポーラ構造の電池において、電池要素の外部が少なくとも1以上の樹脂群によって被覆されてなることを特徴とするバイポーラ電池により達成できる。

**【0011】****【発明の効果】**

本発明によれば、正極と負極の直列組合せが少なくとも1以上でバイポーラ電池が構成でき、バイポーラ電池の各単電池層の電圧をモニターするためのサブタブとして検知タブを有する構造とし、1以上の樹脂群により電池要素を被覆することで、該樹脂群を電池の外装とすることができる。そのため、電池外装材に求められる防水性、耐熱性、気密性および耐電解液性等を発現することができる。さらに本発明では、外装材としての働き以外にも樹脂群により電池要素の周囲全体をポッティングすることにより絶縁性を確保することができる。また樹脂群により電池要素、特に集電体の周囲全体を被覆（ポッティング）して封止することになるため、電極間を均圧に保持することができる。そのため車両等における振動の防振、衝撃の吸収・緩和により、防振性、耐衝撃性を格段に向上させることができる。また車両上で電池の共振が発生しないため、共振に起因してタブが切れるなどの故障モードを格段に低減する（実質上なくす）ことができるものである。また検知タブにより電池を安定に使用できる。また、車両駆動用ないし補助用電源として利用するような

40

50

場合には、たとえ固体電解質を用いて電解液による短絡（液落）を完全に防止したとしても、電池への振動や衝撃が長期にわたり負荷される。そのため電解質の脱落などによる短絡が生じるおそれがあったが、樹脂群を被覆し封止することにより、こうした問題を解決し、電池寿命の長期化、長期信頼性・安全性を確保することができ、高品質の大容量電源を提供できる。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明に係るバイポーラ電池は、1 正極と負極の組み合わせの直列構成が少なくとも1以上存在し、2 検知タブを有するバイポーラ構造の電池において、3 電池要素の外部が少なくとも1以上の樹脂群によって被覆されてなることを特徴とするものである。以下、本発明の実施の形態につき、説明する。

10

【0013】

本発明の対象となるバイポーラ電池としては、特に制限されるべきものではなく、例えば、バイポーラ電池の構造・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るべきものではなく、従来公知のいずれの構造にも適用し得るものである。同様にバイポーラ電池の電解質の種類で区別した場合にも、特に制限されるべきものではなく、電解液をセパレータ（不織布セパレータを含む）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し得るものである。これらの電解質のうち高分子ゲル電解質および固体高分子電解質（全固体電解質）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（全固体電解質）をセパレータ（不織布セパレータを含む）に含浸させて使用することもできるなど、特に制限されるべきものではない。また、一次電池および二次電池のいずれにも適用し得るものである。さらに、バイポーラ電池の電極材料ないし電極間を移動する金属イオンで見た場合には、バイポーラリチウムイオン二次電池、バイポーラナトリウムイオン二次電池、バイポーラカリウムイオン二次電池、バイポーラニッケル水素二次電池、バイポーラニッケルカドミウム二次電池、ニッケル水素電池など特に制限されるべきものではなく、従来公知のいずれの電極材料等にも適用し得るものである。好ましくは、バイポーラリチウムイオン二次電池である。これは、バイポーラリチウムイオン二次電池では、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。したがって、以下の説明では、バイポーラリチウムイオン二次電池を例にとり説明するが、本発明はこれらに何ら制限されるべきものではない。

20

30

【0014】

以下、本発明のバイポーラ電池の具体的な実施形態につき、図面を用いて説明する。

【0015】

図1は、本発明に係るバイポーラ電池の積層構造の一実施形態を模式的に表わした断面概略図である。

【0016】

図1に示すように、本発明のバイポーラ電池1では、上記1の要件として、正極と負極の組み合わせの直列構成が少なくとも1以上存在するバイポーラ構造を有するものである。ここでいうバイポーラ構造とは、1枚または2枚以上で構成される集電体4の片面に正極層（正極活物質層ともいう）2を設け、もう一方の面に負極層（負極活物質層ともいう）3を設けたバイポーラ電極5を、電解質層6を挟み隣合うバイポーラ電極5の正極と負極とが対向するようになっている構造をいうものとする。すなわち、バイポーラ電池1では、集電体4の片方の面上に正極層2を有し、他方の面上に負極層3を有するバイポーラ電極5を、電解質層6を介して複数枚積層した構造の電極積層体（電池要素9、バイポーラ電池本体とも称する）を有するものである。

40

【0017】

また、本発明では、図1に示すように上記バイポーラ電極5を複数枚積層した電極積層体

50

の最外部である最上層の電極 5 a と最下層の電極 5 b は、バイポーラ電極でなくてもよく、例えば、最上層の集電体 4 兼正極タブ 4 a と最下層の集電体 4 兼負極タブ 4 b の必要な片面のみに正極層 2 ないし負極層 3 を設けた構造（非バイポーラ電極構造）としてもよい。

【 0 0 1 8 】

また、本発明のバイポーラ電池では、図 2 に示す本発明に係るバイポーラ電池の積層構造の他の一実施形態を模式的に表わした断面概略図に示すように、最外部の集電体 4 とは別にそれぞれ正極タブ 4 a および負極タブ 4 b を接合してもよい。該正極タブと負極タブには、図示されていない車両の負荷（モータ、電装品など）が接続され、これら電極タブには、非常に大きな充放電電流が流れる。そのため、正極タブと負極タブ 1 6 の幅および厚み（換言すれば断面積）は、主にそれに流れるであろう充放電時の電流値により決定される。

10

【 0 0 1 9 】

上記バイポーラ電極（最外部の非バイポーラ電極を含む）の積層回数は、所望する電圧に応じて調節する。図 1 の実施の形態では、単電池の端子間電圧を 4 . 2 V にしているので、10 セル分の単電池層が直列接続されてなる構成の電池要素 9 の端子間電圧（電池電圧）は 4 2 V になる。バイポーラ電池は、1 つあたりの単電池層の端子間電圧がバイポーラ電極を用いない、例えば、リチウムイオン二次電池などのような一般的な二次電池の端子間電圧に比較して高いので、容易に高電圧の電池を構成することができる。

【 0 0 2 0 】

更に、本発明のバイポーラ電池 1 は、上記 2 の要件として、検知タブを有するバイポーラ構造の電池である。これは、バイポーラ電池の各単電池層 8（各電池要素 9 - 丸 1 ~ 丸 1 0）の電圧がバラツクと、ある単電池層は過充電側、ある単電池層は過放電側になる可能性があり、安定使用することが困難である。そこで、該検知タブを、例えば、各単電池層の端子間電圧を検知するための電圧検出用タブとして利用することにより、これを適当な外部制御回路（検出・バイパス回路など）にリードを介して接続して用いれば、各単電池層 8 ごとの電圧をモニタすることができる。更に異常電圧（規格範囲を外れた電圧）を検知した単電池層 8 への充電電流乃至放電電流をバイパス回路に流すようにすることで過充電や過放電を効果的に防止することができる。その結果、電池内部の単電池層を直列接続することで生じる単電池層ごとの電圧バラツキによる過充電や過放電を抑え、該バイポーラ電池を長期間安定かつ安全に使用することができる。よって、上記検知タブとしては、各単電池の電圧を検知するための電圧検出用タブが好適に適用し得るものであるが、これに何ら制限されるべきものではなく、他の電池特性を検知する目的で検知タブを設けても良いことは言うまでもない。なお、電圧検出用タブの幅及び厚みは、主にそれに流れるであろう異常時のバイパス電流値により決定される。本発明では、検知タブに剛性を持たせて、バイポーラ電池の振動を抑制する必要が無いことから、薄い集電体の一部をそのまま検知タブとして用いることができる。

20

30

【 0 0 2 1 】

本発明では、図 1 に示すように、各集電体 4 を電圧検出用タブ 4'（4' A ~ 4' K）として用いてもよいし、各集電体に直接あるいは電圧検出用リード（図示せず）を介して電圧検出用タブ（図示せず）を電氣的に接続してもよいことは言うまでもないが、防振を目的として樹脂群でポッティングしなければならぬ対象が増え、接続の手間が増えるため、各集電体を電圧検出用タブとして兼用するのが望ましいといえる。この場合、図 1、2 に示すように、バイポーラ構造の集電体の一部が樹脂群の外部に露出し、それ以外の電池要素は樹脂群に被覆されている構造とし、当該露出部分を検出用タブとして利用するのが望ましい。

40

【 0 0 2 2 】

この検出用タブは、例えば、図 1、2 に示す実施形態で例示する積層型のバイポーラ電池の場合、バイポーラ電池の形状は長方形であり、電池要素に接続される正極タブと負極タブは、その長方形の対向する 2 辺のそれぞれから別々に引き出される場合と、その長方形

50

の1辺のみから並列的に引き出される場合とがある。よって、該電極タブの取り出し辺以外の辺から電圧検知用タブを露出させるのが、リード配線が混線することがなく有利である(図6(a)参照のこと。)。ただし、電極タブと検出タブとを同じ辺から取り出す場合も本発明の技術範囲に含まれることはいうまでもない。

#### 【0023】

また、検知用タブは、図6に示すように、長方形の集電体の1辺または対向する2辺(の略全長)をそのまま外方に延長(露出)して利用してもよいし、各単電池層ごとに該電圧検知用タブとして露出する位置をずらせて、集電体の1辺または対向する2辺(更に、電極タブを1辺から取り出す場合には、他の3辺を使ってもよい)の一部分のみを外方に延長(露出)して用いてもよいなど、特に制限されるべきものではない。耐振性、耐衝撃性、均圧保持、電池内部温度上昇に対する放熱効果等の観点からは前者であるし、軽量化、樹脂群と検知タブとの接触面積の低減による気密性、防水性、耐電解液性向上、電圧検知用タブ距離が狭いところへのリード配線のし易さ等の観点からは後者であるなど、使用目的に応じて適宜決定すればよい。すなわち、正極乃至負極タブのように充放電時に大電流を流した際に高温となることはないため、樹脂群と検知タブとの接触面(境界面)で熱膨張係数等の違いにより剥離などを引き起こすおそれが極めて低いので、後者であっても何ら問題ないといえる。

#### 【0024】

また、検知タブ4'(4'A~4'K)の取り出し方向は、当該検知タブ7を前記最外部の集電体兼正極タブ4aや負極タブ4bとは異なる方向、例えば、図6に示すように、正極タブ4aや負極タブ4bとは異なる辺(方向)から引き出すのが、リード配線の際便利である。同様の理由から、バイポーラ電極5の積層数が多くなれば、各単電池層8ごとに検知タブ7を異なる方向、正極タブや負極タブとは異なる2辺(2方向)から引き出してもよい(後述する図6参照のこと。 )など、特に制限されるものではない。

#### 【0025】

電池の各辺から引き出す電圧検知用タブの数は、それを引き出す辺の数とその辺の長さに応じて配分してもよい。図6に示したバイポーラ電池1の場合、左右の辺から同数の電圧検知用タブを引き出している。また、各電圧検知用タブの幅と各電圧検知用タブの配置間隔とは、等しくしておくのが部品管理上有利である。さらに、電圧検知用タブを左右均等な本数引き出すとともに、各電圧検知用タブの幅と各電圧検知用タブの配置間隔を等しくすると、バイポーラ電池をバランス良く配置することができる。また、特定の電圧検知用タブに過度な負担がかからなくなつて振動によるタブの断裂を生じることがより一層低減でき、車両に搭載しても十分な信頼性を保つことができるようになる。また、電圧検知用タブの配置間隔が等しいと、タブ相互間の短絡を防止でき、タブを接続するためのソケットやリードが取り付けやすくなる。

#### 【0026】

本発明では、電圧検知用タブを電池要素の2辺に振り分け、すべての単電池の端子間電圧の検知を可能にするため、電池要素の真中に位置する集電体には、対向する辺に引き出される2本の電圧検知用タブを接続しておくのが望ましい。これにより各単電池層ごとの端子間電圧を検出することができる。

#### 【0027】

また、電圧検知用タブは、電池要素の辺の長手方向にバイポーラ電極の積層順に整列して引き出してもよい。つまり、電池要素の右側の辺に、電池要素の一番下に位置する集電体の露出部の電圧検知用タブからその真中に位置する集電体の露出部の電圧検知用タブを順番に整列して引き出し、電池要素の左側の辺に、電池要素の真中に位置する集電体に接続される電圧検知用タブからその一番上に位置する集電体の露出部の電圧検知用タブを順番に整列して引き出してもよい。このように、各電圧検知用タブを整列して引き出すと、各電圧検知用タブの樹脂群による被覆(封止)部分の密封性が良好になり、バイポーラ電池の信頼性が向上する。また、バイポーラ電池からのリードの取り出しがスムーズに行え、電圧検知用タブに過度な負担がかからなくなつて振動によるタブの断裂を生じることがよ

10

20

30

40

50

り一層低減され、車両に搭載しても十分な信頼性を保つことができる。

【0028】

更に、本発明のバイポーラ電池1は、上記3の要件として、図1に示すように、電池要素9の外部が少なくとも1以上の樹脂群10によって被覆（ポッティング）されているものである。本発明では、電池要素9の気密を維持することができるように樹脂群によって被覆（ポッティング）されていることが望ましい。ここで、電池要素の外部を樹脂群によって被覆することにより、電池の気密を維持するとは、電池内部の電解質成分（電解液やゲル電解質等）が外部に露液（ないし漏液）せず、外気が電池内部に流入しないような状態をいう。電池要素の外部を樹脂群によって被覆することにより電池の気密を維持することで、電池の外装材を樹脂にすることができる。従って、従来の缶金属、ラミネート材（例えば、高分子-金属を複合したラミネートフィルム等）が不要になる。さらに、本発明では、電池要素の外部を樹脂群によって被覆することにより、電池の気密維持に加えて、さらに絶縁性、防水性、耐熱性、耐電解液性等も付与することができる点で優れている。特に、電池要素9と樹脂群10との間で隙間（空隙）ができないように該樹脂群10で被覆（ポッティング）するのが、上記作用効果を奏する上で望ましい。なお、電池の気密に関しては、後述する実施例に記載の測定法により確認することができる。また樹脂群10による被覆によって、各集電体4間の距離を保持することができる。これにより均圧保持、加圧ができる。さらに該樹脂群10の持つ粘弾性により各集電体4を押さえつけ、均圧を保持することができるため、車両搭載用電池として利用する場合でも車両からの振動を効果的に低減できる点で優れている。

10

20

【0029】

上記電池要素9とは、図1に丸1～丸10で示すように単電池8と同様な構成、即ち、少なくとも正極（正極層2+集電体4）、負極（負極層3+集電体4）、電解質層（セパレータや電解液、高分子ゲル電解質、高分子固体電解質などからなる）6で構成されるものであって、外装材である樹脂群を除くものをいう。したがって、電池の種類によっては、電池要素に集電体以外の正極タブ4aや負極タブ4b、集電体4以外の検知タブ4'等が含まれ得る。またバイポーラ構造であることから、例えば、各電池要素9-1と2には共通の集電体4B（兼検知タブ4'B）が含まれることになる。なお、特に断らない場合に、単に電池要素と言った場合には、各電池要素（単電池層）を積層してなる電池積層体全体をさすものとする。

30

【0030】

また本発明では、図2に示すように、バイポーラ構造の集電体の一部が前記樹脂群の外部に露出し、それ以外の電池要素は樹脂群に被覆されるものであってもよい。ここで、集電体（箔）の一部が樹脂群の外部に露出するとは、検知タブとしてのリードが取れるように、集電体（箔）の外周部のごく一部が露出すればよい。集電体（箔）の一部が樹脂の外部に露出することで、集電体（箔）を検知用のタブとすることが可能となり、部品点数を軽減でき、検知用タブを各集電体に取り付ける手間（工数）が省ける点で有利である。具体的な実施形態を図1、2に示す。検知タブとしてリードが取れるように、集電体4A～4Jの外周部のごく一部、図2の実施形態では、各集電体4A～4Jの左側（左辺）の外周部の一部または全部（略全長）が露出するものである。更に図1の実施形態でも、検知タブとしてリードが取れるように、図2と同様に各集電体4A～4Jの左側（左辺）の外周部の一部または全部（略全長）が露出している。さらに最外部の集電体4A及び4Kは、検知タブのほか電極タブ4a、4bとしても使うため、該電極タブとして放熱性が高められるように、集電体4A及び4Kの最外部表面部（当該部分は樹脂群によって被覆して少なくとも電池要素の気密を維持する上では特に影響がない）が露出している。なお、図1及び図2のいずれの実施形態においても、集電体との兼用の有無にかかわらず、正極タブ4aおよび負極タブ4bとしてリードが取れるように、これらの外周部の一部も樹脂群10から露出させているが、この点に関しては既存の電池の電極タブを外装材である防水性フィルムからなる袋体から露出させている構造と同様である（図1、2、5、6等参照のこと）。

40

50

## 【0031】

更に本発明のバイポーラ電池では、図5に示す本発明に係るバイポーラ電池の積層構造の更に他の一実施形態を模式的に表わした断面概略図に示すように、上記樹脂群の少なくとも一部に、被覆厚さを一般面より薄くした部位を有することが望ましい。かかる被覆の薄い部位の存在により、異常時に電池の内圧が上昇した場合に、その部位から効果的にガスを放出でき、安全弁の効果をも有するためである。これは、一般の電池では、複雑な構造の安全弁を設定する必要があり、製造上、コストの観点から、簡略化した構造が望まれていたものであり、当該構成を採用することで簡略化した構造の安全弁を提供することができる点で有利である。ここで、被覆厚さとは、図5に示すように、電池要素9の電解質層6から樹脂群10の外表面11までの厚さをいう。また、一般面11とは、樹脂群10の外表面(ただし、薄くした部位12は除く)をいう。例えば、図5に示すように、図1の電池要素9と同様の構成を有する電池において、樹脂群10の少なくとも一部に、被覆厚さH(電極ないし電解質から被覆面までの距離をいう)を一般面11より薄くした部位12として、ガス抜き用形状ないし切り欠き形状を有するようにする。かかる薄くした部位12においては、車両用電源として搭載した際に、車両走行中の振動や衝撃、充放電による電池温度の上昇などによっては、該構造部分が決して破壊されない程度の厚さを有し、電池の異常(短絡や過充電など)により内部圧力が急激に上昇した場合には、確実に破壊されて他の単電池層に影響しないようにできる程度に他の一般面よりも薄くなっていけばよく、単電池層の容量や電極層の厚さ、電解質層の種類等によっても、当該部位の破壊圧力の設定値が異なるため、一義的に規定することができない。そのため、実際の電池の仕様に応じて、事前に電池を過充電試験などして異常状態を人為的に生じさせ、安全弁として正しく機能する薄くした部位12の被覆厚さを確認することが望ましい。

10

20

## 【0032】

該被覆厚さHを一般面11より薄くした部位12は、図5に示すように、各単電池層8(電池要素9-丸1~丸10)ごとに形成するのが望ましい。これは、個々の単電池層8(電池要素9-丸1~丸10)ごとに安全弁を形成することになり、個々の単電池8(電池要素9-丸1~丸10)の異常による内圧上昇に個別に対応することができるためである。その結果、他の単電池層8に悪影響するのを回避し電池全体への波及による電池の損傷を防止することができる。同時に、各電池要素9-丸1~丸10ごとに設けた検知タブ4'により、こうした異常な単電池層8を検知し、充放電電流をバイパスさせることが望ましい。これにより、電池全体ないし組電池全体の電圧値から異常な単電池8の電圧分が降下するだけなので、車両の駆動用電源に用いられる電池などでは、走行中に電池の異常が生じて、急に電池からの電力供給が失われること無く、安全に走行を続けることができ、また路肩などの非難場所に退避するのに十分な電源を保持することができるため、車両の安全性をより一層高めることもできる。

30

## 【0033】

また、本発明のバイポーラ電池では、電池要素の外部が少なくとも1以上の樹脂群によって被覆されていることにより、上述したように電池外装材に求められる防水性、耐熱性、気密性および耐電解液性等を発現することができる。さらに本発明では、外装材としての働き以外にも樹脂群により電池要素の周囲全体をポッティングすることにより絶縁性を確保することができる。さらに図3(a)~(c)で本発明のバイポーラ電池の電池要素の外部を樹脂群で被覆することにより、振動、衝撃、充放電での膨脹等に対する集電体間距離の維持の様子を模式的に表わした断面概略図に示すように、樹脂群10により電池要素9、特に集電体4の周囲全体を被覆(ポッティング)して封止することになるため、集電体4間の距離=電極間を均圧に保持することができる。すなわち、電池の安定な状態が図3(b)に示す状態であれば、走行中の振動や衝撃、充放電での膨脹等によって図3(a)に示すように、中心部が押され、周辺部が広がる方向に圧力が作用し、集電体間距離が変形したり、図3(c)に示すように、中心部が膨らむ方向に圧力が作用し、集電体間距離が変形しても、樹脂群10が有する優れた粘弾性による復元(回復)力によって、図3(b)に示す元の状態に復元した状態、すなわち、振動や衝撃を樹脂群が吸収して電極間

40

50

距離が元の状態に回復し電極間を均圧に保持した様子に素早く戻ることができるものである。そのため車両等における振動の防振、衝撃の吸収・緩和により、防振性、耐衝撃性を格段に向上させることができる。また車両上で電池の共振が発生しないため、共振に起因してタブが切れるなどの故障モードを格段に低減する（実質上なくす）ことができるものである。また検知タブにより電池を安定に使用できる。このことは、図4に示すように、本発明の実施例で行った平均低減率の測定によって得られた、実施例1のバイポーラ電池（樹脂群を外装とする）と比較例1のバイポーラ電池（従来の防水性フィルムからなる袋体を外装材とする）の加速度ピックアップの振動スペクトルを表わした衝撃吸収力効果のグラフから明らかのように、電池を車両に搭載した場合、車両走行中に電池に加わる振動、衝撃に対して電池に加わる加速度が従来構造に対して低くできる。特に従来構造の電池では、大きな加速度ピークが見られるのに対し、本発明構造ではこうした大きな加速度ピークが発生せず、走行中のいかなる振動等に対しても優れた防振性、耐衝撃性を発現することができるものである。

10

## 【0034】

また、本発明のバイポーラ電池では、こうした電池要素の外部全体を被覆する樹脂群として、「少なくとも1以上」の樹脂群としたのは、例えば、図1で示す電池要素9-丸1~丸10の外部全体を一つの樹脂群単独であるいは2以上の樹脂群を混合（複合）して被覆してもよいし、各電池要素9-丸1~丸10の外部を異なる2以上の樹脂群で別々に被覆してもよいためである。作業効率の観点からは前者であるし、積層構造をとる電池においては、中心部側と最外部側とで温度分布等が異なったり、振動や衝撃の度合いも異なる場合もあり、耐熱性や粘弾性などの異なる樹脂群を使い分けた方がよいような場合には後者である。電池要素9-丸1~丸10の外部全体を2以上の樹脂群で被覆するには、予め特性の異なる樹脂群を混合ないし複合したものをを用いて被覆してもよいし、電池要素9-丸1~丸10の外部全体又は一部を1つの樹脂群（特に電池要素との密着性がよく、耐電解液性、耐熱性に優れ、絶縁性、気密性、防振性、耐衝撃性、均圧保持性等を有するものが望ましい）で被覆後、さらに特性の異なる別の樹脂群（特に絶縁性、気密性、耐水性に優れ、絶縁性、防振性、耐衝撃性、均圧保持性等を有するものが望ましい）でこれら被覆層が形成された電池要素9-丸1~丸10の外部の一部又は全部を被覆してもよいなど、特に制限されるものではない。

20

## 【0035】

上記樹脂群としては、既に説明してきたように、バイポーラ電池を構成する電池要素をポッティング（被覆）することにより、優れた密着性を発現して高い気密性を付与することができ、また優れた粘弾性を発現して高い防振性、耐衝撃性を付与することができるものであればよく、特に制限されるべきものではない。好ましくは更に高い絶縁性、防水性、耐熱性、耐電解液性及び均圧保持性を付与することができるものである。

30

## 【0036】

かかる観点から、本発明に用いることができる樹脂群において、電池を外部の振動衝撃から保護するためには、樹脂の硬度JIS A（JIS-K-6301のスプリング式硬さ試験（A形）によって得られたスプリング硬さHs）が5~95、好ましくは20~90の範囲にあることが望ましい。上記特性を有する樹脂群の存在により、2以上の集電箔間（電極間）を均一に保持することができ、且つ、外部振動により集電体間距離がばらつくことを防止できる点で有利である（図3、4参照のこと。）。樹脂の硬度JIS Aが5未満では、樹脂が柔らかく、集電箔の間隔を均一に保持するのが困難であり、95を超える場合には硬すぎて、防振効果が小さくなる。ただし、上記範囲を外れる場合であっても従来構造のように、集電体間の樹脂群が被覆されている部分に何も無い構造よりも優れた防振性を発現できる点で、本発明の技術範囲に含まれ得るものといえる。

40

## 【0037】

また、本発明に用いることができる樹脂群において、1 樹脂の10Hz~1kHzの誘電正接が、2 30~80の温度範囲で、3  $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-1}$ の範囲にあることことが望ましい。ここで、上記1の10~1kHzという要件は

50

、車の振動で必要な防振周波数領域が上記10～1kHzの領域にあるためである。次に上記2の-30～80という温度要件は、車両用の電池として必要な温度範囲であり、ハイブリッド電気自動車等の車両に搭載される本発明のバイポーラ電池の温度環境が上記範囲となり得るためである。こうした1及び2の要件下で、樹脂の誘電正接が上記3の $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-1}$ 、好ましくは $5 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-2}$ の範囲である。これは、樹脂群の防振効果のいわば判断スペックであり、該樹脂の誘電正接が $1.0 \times 10^{-3}$ 未満の場合には、樹脂が柔らかすぎて防振効果が小さい。一方、 $5.0 \times 10^{-1}$ を超える場合には樹脂が硬すぎて防振効果が小さい。ただし、上記範囲を外れる場合であっても従来構造のように、集電体間の樹脂群が被覆されている部分に何も無い構造よりも優れた防振性を発現できる点で、本発明の技術範囲に含まれ得るものといえる。

10

**【0038】**

なお、上記樹脂群において、樹脂の誘電正接を採用したのは次の理由による。振動の低減効果は、損失正接に依存されるが、この損失正接は、動的粘弾性試験によって得ることが可能である。しかしながら、本試験は比較的柔らかな樹脂を正確に測定することが困難であるため、損失正接とほぼ対応が等しい誘電正接を用いることでその特性を予想できる。そのため、ここでは樹脂の誘電正接を規定することとしたものである。よって、樹脂の損失正接が正確に測定できる場合には、樹脂の損失正接も $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-1}$ の範囲にあることが望ましい。理由は誘電正接の場合と同様である。

**【0039】**

また、本発明に用いることができる樹脂群において、該樹脂群の構成する樹脂としては、防水性、防湿性、冷熱サイクル性、耐熱安定性、絶縁性、難燃性等の性能を有することが必要であり、かかる性能を有するものであれば特に制限されるべきものではなく、例えば、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ナイロン（ポリアミド）系樹脂、オレフィン系樹脂、シリコンゴム、オレフィン系エラストマー等の樹脂が挙げられる。これらは、単独または複合で選ばれるものである。ただし、本発明の目的を達成することが可能であり、前述した諸性能を満足するものであれば、樹脂群として使用することができ、前記に例示した樹脂に縛られるものではない。なお、上記樹脂群の構成する樹脂には、上述のとおりゴム、エラストマーも含むものである。

20

**【0040】**

好ましくは、上記諸特性に優れることから、エポキシ系樹脂、ウレタン系樹脂、ナイロン系樹脂およびオレフィン系樹脂からなる群より、単独、若しくは複合で選ばれることが望ましい。ここでいう複合とは、2種類以上の基材（当該樹脂ないし当該樹脂形成用単量体を共重合したもの）で構成され、それぞれの樹脂等の優れた特徴を生かすように選ばれてつくられたものであればよく、例えば、これらの樹脂形成用単量体（さらに他の重合性単量体を含んでいてもよい）を複数用いて共重合した共重合体が含まれるほか、2種類以上の異なる樹脂を混合（ポしたもの（例えば、ポリマー・ブレンド等）、2種類以上の異なる樹脂が、ちょうど合金のように、相分離を起こさずに均一に混合してできるもの（例えば、ポリマー・アロイ等）も含まれるし、これらの複数の樹脂に架橋剤等を加えて架橋反応させてなる場合も含まれるし、これらを適宜組み合わせる場合も含まれるなど、従来公知の複合化技術を適宜利用することができる。

30

40

**【0041】**

また、本発明では、図1に示すように、電池要素9-丸1～丸10の最外部集電体部位（集電体4A＝正極タブ4a及び集電体K＝負極タブ4b）が、他の集電体（集電体4B～4J）に対し、2～50倍の厚さを有することが望ましい。これは、2枚の最外部の集電体（箔）A及びKを厚くすることにより、該最外部の集電体A及びKを電池の正極タブ4a、負極タブ4bとして兼用させることができるためである。このとき車両用の電池の大電流を流すためには、電極タブに相当する集電体A及びKの厚さを厚くすることが望ましい。最外部の集電体の厚さが他の集電体厚さに対し2倍以下であれば大電流を流すときに発熱が大きい。そのため、該集電体A及びKを被覆する樹脂群10を構成する樹脂に耐熱性に優れるものを使用する必要があるなど、樹脂材料の選択の自由度が制約される場合が

50

ある。一方、最外部の集電体の厚さが他の集電体厚さに対し50倍以上では集電体（箔）の剛性で電池全体の防振効果が決まり、樹脂群を被覆することによる防振効果が小さくなる。

#### 【0042】

一方、内部の集電体（4B～4J）の実際の厚さの範囲は、5～30 $\mu\text{m}$ の範囲が多く、一般には10、15 $\mu\text{m}$ が良く使用される。最外部の集電体（A、K）の厚さは、100～200 $\mu\text{m}$ が一般に使用される。ただし、本発明では、これらに制限されるものではなく、上記内部の集電体と最外部の集電体との厚さの関係を満足する範囲で適宜選択するのが望ましい。

#### 【0043】

ただし、本発明では、図2や図5に示すように、最外部の集電体（A、K）も内部の集電体（B～J）と同様の厚さとし、別途、最外部の集電体（A、K）に電極タブとして正極タブ4a、負極タブ4bをそれぞれ電氣的に接続してもよい。この場合にも、集電体（A～K）の厚さと電極タブの厚さを上記で規定した関係を満足するようにするのが望ましく、実際の厚さも上記に規定した範囲であれば利用可能である。ただし最外部の集電体（A、K）の厚さを考慮して、当該最外部の集電体（A、K）の厚さ分だけ薄い電極タブを用いるようにしてもよい。

#### 【0044】

以上、本発明にかかるバイポーラ電池の主要構成要件を中心に各実施形態につき説明したが、本発明のバイポーラ電池の他の構成要素に関しては特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを適宜利用して構成することができるものである。以下、バイポーラリチウムイオン二次電池を例にとり、これら構成要件につき説明するが、本発明がこれらに何ら制限されるべきものでないことはいうまでもない。

#### 【0045】

##### [集電体]

本発明で用いることのできる集電体としては、特に制限されるものではなく、従来公知のものを利用することができる。例えば、アルミニウム箔、ステンレス（SUS）箔、チタン箔、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、SUS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好ましく使える。また、金属表面に、アルミニウムを被覆させた集電体であってもよい。また、場合によっては、2つ以上の金属箔を張り合わせた集電体を用いてもよい。複合集電体を用いる場合、正極集電体の材料としては、例えば、アルミニウム、アルミニウム合金、SUS、チタンなどの導電性金属を用いることができるが、アルミニウムが特に好ましい。一方、負極集電体の材料としては、例えば、銅、ニッケル、銀、SUSなどの導電性金属を用いることができるが、SUS及びニッケル等が特に好ましい。また、複合集電体においては、正極集電体と負極集電体とは、互いに直接あるいは第三の材料からなる導電性を有する中間層を介して電氣的に接続していれば良い。

#### 【0046】

複合集電体における正極集電体および負極集電体の各厚みは、通常通りでよく両集電体とも、例えば、1～100 $\mu\text{m}$ 程度である。好ましくは集電体（複合集電体を含む）の厚さが1～100 $\mu\text{m}$ 程度であるのが電池の薄型化の観点からは望ましい。

#### 【0047】

##### [正極層（正極活物質層）]

ここで、正極層の構成材料としては、正極活物質を含むものであれば良く、さらに必要に応じて、電子伝導性を高めるための導電助剤、バインダ、イオン伝導性を高めるための電解質支持塩（リチウム塩）、高分子電解質、添加剤などが含まれ得るが、電解質層に高分子ゲル電解質や液体電解質を用いる場合には、正極活物質微粒子同士を結びつける従来公知のバインダ、電子伝導性を高めるための導電助剤などが含まれていけばよく、高分子電解質の原料のホストポリマー、電解液やリチウム塩などは含まれていなくても良い。電解質層に液体電解質を用いる場合にも、正極層には高分子電解質の原料のホストポリマー、

10

20

30

40

50

電解液やリチウム塩などは含まれていなくても良い。

【0048】

正極活物質としては、遷移金属とリチウムとの複合酸化物（リチウム - 遷移金属複合酸化物）を好適に使用できる。具体的には、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などのLi - Mn系複合酸化物、 $\text{LiCoO}_2$ などのLi - Co系複合酸化物、 $\text{Li}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{CrO}_4$ などのLi - Cr系複合酸化物など、 $\text{LiNiO}_2$ などのLi - Ni系複合酸化物、 $\text{Li}_x\text{FeO}_y$ 、 $\text{LiFeO}_2$ などのLi - Fe系複合酸化物、 $\text{Li}_x\text{V}_y\text{O}_z$ などのLi - V系複合酸化物およびこれらの遷移金属の一部を他の元素により置換したもの（例えば、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ ) 等) などが使用できるなど、Li金属酸化物から選択し使用するが、本発明はこれらの材料に限定されるものではない。これらリチウム - 遷移金属複合酸化物は、反応性、サイクル耐久性に優れ、低コストな材料である。そのためこれらの材料を電極に用いることにより、出力特性に優れた電池を形成することができる点で有利である。この他、 $\text{LiFePO}_4$ などの遷移金属とリチウムのリン酸化合物や硫酸化合物； $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{MoO}_3$ などの遷移金属酸化物や硫化物； $\text{PbO}_2$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{NiOOH}$ などが挙げられる。上記正極活物質の中では、Li - Mn系複合酸化物が望ましい。これは、Li - Mn系複合酸化物を用いることにより、1 プロファイルを傾けることが可能となり、2 異常時信頼性が向上するためである。その結果、各単電池層及びバイポーラ電池全体の電圧の検知が容易になる利点を有する。

10

【0049】

正極活物質の粒径は、バイポーラ電池の電極抵抗を低減するために、バイポーラ型でないリチウムイオン二次電池で一般に用いられる粒径よりも小さいものを使用するとよい。具体的には、正極活物質微粒子の平均粒径が $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ であるとよい。 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲とするのが望ましい。

20

【0050】

上記導電助剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、グラファイト、種々炭素繊維、カーボンナノチューブ等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0051】

上記バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、SBR、ポリイミドなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

30

【0052】

上記電解質のうち高分子ゲル電解質は、イオン導伝性を有する固体高分子電解質に、バイポーラ型でないリチウムイオン二次電池で用いられる電解液を含んだものであるが、さらに、リチウムイオン導伝性を持たない高分子の骨格中に、同様の電解液を保持させたものも含まれるものである。よって、上記電解質のうち高分子固体電解質は、イオン導伝性を有する高分子固体電解質となる。

【0053】

ここで、高分子ゲル電解質に含まれる電解液（電解質塩および可塑剤）としては、特に制限されるべきものではなく、従来既知の各種電解液を適宜使用することができるものである。例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{LiBOB}$ （リチウムビスオキサイドボレート）等の無機酸陰イオン塩、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ （リチウムビス（パーフルオロエチレンスルホニルイミド）； $\text{LiBETI}$ ともいう）等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも1種類のリチウム塩（電解質塩）を含み、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類；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、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジブトキシエタン等のエーテル類； $\gamma$  - ブチロラクトン等のラクトン類；アセトニトリル等のニトリル類；プロピオン酸メチル等のエステル類；ジメチル

40

50

ホルムアミド等のアミド類；酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくともから 1 種類または 2 種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の可塑剤（有機溶媒）を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0054】

イオン導伝性を有する固体高分子電解質としては、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）、これらの共重合体のような公知の固体高分子電解質が挙げられる。

【0055】

高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子としては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリビニルクロライド（PVC）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）などを使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。なお、PAN、PMMAなどは、どちらかと言うとイオン伝導性がほとんどない部類に入るものであるため、上記イオン伝導性を有する高分子とすることもできるが、ここでは高分子ゲル電解質に用いられるリチウムイオン導伝性を持たない高分子として例示したものである。

10

【0056】

上記イオン導伝性を高めるための電解質支持塩（リチウム塩）としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等の無機酸陰イオン塩、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等の有機酸陰イオン塩、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

20

【0057】

高分子ゲル電解質中のホストポリマーと電解液との比率（質量比）は、使用目的などに応じて決定すればよいが、2：98～90：10の範囲である。すなわち、電池電極中の電解質材料からの電解液の染み出しについては、後述する絶縁層を形成することで効果的にシールすることができる。そのため、上記高分子ゲル電解質中のホストポリマーと電解液との比率（質量比）に関しても、比較的電池特性を優先したものとすることができる。

【0058】

上記添加剤としては、例えば、電池の性能や寿命を高めるためのトリフルオロプロピレンカーボネート、補強材として各種フィラーなどが挙げられる。

30

【0059】

正極層の厚さ（正極活物質膜厚）は、特に限定するものではなく、配合量について述べたように、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきであるが、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。よって、正極層の厚さ（正極活物質膜厚）は、1～500  $\mu\text{m}$ 程度である。

【0060】

正極層における、正極活物質、導電助剤、バインダ、高分子電解質（ホストポリマー、電解液など）、リチウム塩等の配合量は、電池の使用目的（出力重視、エネルギー重視など）、イオン伝導性を考慮して決定すべきである。

40

【0061】

[負極層（負極活物質層）]  
負極層は、負極活物質活物質を含む。この他にも、電子伝導性を高めるための導電助剤、バインダ、高分子電解質（ホストポリマー、電解液など）、イオン伝導性を高めるためのリチウム塩、添加剤などが含まれ得るが、高分子電解質層に高分子ゲル電解質を用いる場合には、負極活物質微粒子同士を結びつける従来公知のバインダ、電子伝導性を高めるための導電助剤などが含まれていればよく、高分子電解質の原料のホストポリマー、電解液やリチウム塩などは含まれていなくても良い。電解質層に溶液電解質を用いる場合にも、負極層には高分子電解質の原料のホストポリマー、電解液やリチウム塩などは含まれていなくてもよい。負極活物質の種類以外は、基本的に「正極層」の項で記載した内容と同様

50

であるため、ここでは説明を省略する。

【0062】

負極活物質としては、溶液系のリチウムイオン電池でも使用される負極活物質を用いることができる。具体的には、カーボン、金属化合物、金属酸化物、Li金属化合物、Li金属酸化物（リチウム-遷移金属複合酸化物を含む）、ホウ素添加炭素、グラファイトなどを用いることができる。これらは1種単独で使用しても良いし、2種以上を併用して用いても良い。上記カーボンとしては、例えば、グラファイトカーボン、ハードカーボン、ソフトカーボンなど、従来公知のカーボン材料が挙げられる。上記金属化合物としては、LiAl、LiZn、Li<sub>3</sub>Bi、Li<sub>3</sub>Cd、Li<sub>3</sub>Sd、Li<sub>4</sub>Si、Li<sub>4.4</sub>Pb、Li<sub>4.4</sub>Sn、Li<sub>0.17</sub>C(LiC<sub>6</sub>)等が挙げられる。上記金属酸化物としては、SnO、SnO<sub>2</sub>、GeO、GeO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、PbO、PbO<sub>2</sub>、Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Ag<sub>2</sub>O、AgO、Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO、ZnO、CoO、NiO、FeO等が挙げられる。Li金属化合物としては、Li<sub>3</sub>FeN<sub>2</sub>、Li<sub>2.6</sub>Co<sub>0.4</sub>N、Li<sub>2.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>N等が挙げられる。Li金属酸化物（リチウム-遷移金属複合酸化物）としては、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>などLi<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>で表されるリチウム-チタン複合酸化物等が挙げられる。上記ホウ素添加炭素としては、ホウ素添加カーボン、ホウ素添加グラファイト等が挙げられる。ただし、本発明では、これらに制限されるべきものではなく従来公知のものを適宜利用することができる。上記ホウ素添加炭素中のホウ素の含有量は0.1~10質量%の範囲が望ましいが、これに制限されるべきものではない。好ましくは結晶性炭素材、非結晶性炭素材から選ばれるものである。これらを用いることで、プロファイルを傾けることが可能となり、各単電池層及びパイポーラ全体の電圧の検知が容易になるからである。ここでいう結晶性炭素材とは、グラファイト系炭素材をいい、上記グラファイトカーボンなどがこれに含まれる。非結晶性炭素材とは、ハードカーボン系炭素材をいい、上記ハードカーボンなどがこれに含まれる。

【0063】

[電解質層]

本発明では、その使用目的に応じて、(a)高分子ゲル電解質、(b)高分子固体電解質または(c)これらポリマー電解質ないし電解液を含浸させたセパレータ（不織布セパレータを含む）、のいずれにも適用し得るものである。

【0064】

(a)高分子ゲル電解質

高分子ゲル電解質としては、特に制限されるべきものではなく、従来のゲル電解質層に用いられているものを適宜利用することができる。ここで、ゲル電解質とは、ポリマーマトリックス中に電解液を保持させたものをいう。なお、本発明において、全固体高分子電解質（単に、高分子固体電解質ともいう）と、ゲル電解質との違いは、以下のとおりである。

【0065】

・ポリエチレンオキシド(PEO)などの全固体高分子電解質に、通常のリチウムイオン電池で用いられる電解液を含んだものがゲル電解質である。

【0066】

・ポリフッ化ビニリデン(PVDF)など、リチウムイオン伝導性をもたない高分子の骨格中に、電解液を保持させたものもゲル電解質にあたる。

【0067】

・ゲル電解質を構成するのポリマー（ホストポリマーないしポリマーマトリックスとも称する。）と電解液の比率は幅広く、ポリマー100質量%を全固体高分子電解質、電解液100質量%を液体電解質とすると、その中間体はすべてゲル電解質にあたる。

【0068】

上記ゲル電解質の、ホストポリマーとしては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを利用することができるが、好ましくは、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリアクリロニ

10

20

30

40

50

トリル (PAN)、ポリフッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン (PVdF - HFP)、ポリ (メチルメタクリレート) (PMMA) およびそれらの共重合体が望ましく、溶媒には、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC)、 $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL)、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、およびそれらの混合物が望ましい。

【0069】

上記ゲル電解質の、電解液 (電解質塩および可塑剤) としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを利用することができる。具体的には、通常リチウムイオン電池で用いられるものであればよく、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  等の無機酸陰イオン塩、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$  等の有機酸陰イオン塩の中から選ばれる、少なくとも1種類のリチウム塩 (電解質塩) を含み、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート等の環状カーボネート類; ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート類; 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、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジブトキシエタン等のエーテル類;  $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類; アセトニトリル等のニトリル類; プロピオン酸メチル等のエステル類; ジメチルホルムアミド等のアミド類; 酢酸メチル、蟻酸メチルの中から選ばれる少なくとも1種類または2種以上を混合した、非プロトン性溶媒等の有機溶媒 (可塑剤) を用いたものなどが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

【0070】

本発明におけるゲル電解質中の電解液の割合としては、特に制限されるべきものではないが、イオン伝導度などの観点から、数質量% ~ 98質量%程度とするのが望ましい。本発明では、電解液の割合が70質量%以上の、電解液が多いゲル電解質について、特に効果がある。

【0071】

また、本発明では、ゲル電解質に含まれる電解液の量は、ゲル電解質内部で略均一になるようにしてもよいし、中心部から外周部に向けて傾斜的に少なくしていてもよい。前者は、より広範囲で反応性を得ることができるため好ましく、後者は、外周部の全固体高分子電解質部の電解液に対するシール性を高めることができる点で好ましい。中心部から外周部に向けて傾斜的に少なくしていく場合には、上記ホストポリマーには、リチウムイオン伝導性のあるポリエチレンオキシド (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO) およびそれらの共重合体を用いることが望ましい。

【0072】

(b) 高分子固体電解質

全固体高分子電解質としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを利用することができる。具体的には、イオン伝導性を有する高分子から構成される層であり、イオン伝導性を示すのであれば材料は限定されない。全固体高分子電解質としては、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO)、これらの共重合体のような公知の固体高分子電解質が挙げられる。固体高分子電解質中には、イオン伝導性を確保するためにリチウム塩が含まれる。リチウム塩としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、またはこれらの混合物などが使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。PEO、PPOのようなポリアルキレンオキシド系高分子は、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$  などのリチウム塩をよく溶解しうる。また、架橋構造を形成することによって、優れた機械的強度が発現する。

【0073】

(c) 上記ポリマー電解質ないし電解液 (電解質塩および可塑剤) を含浸させたセパレータ (不織布セパレータを含む)

セパレータに含浸させることのできる電解質としては、既に説明した (a) および (b)

または上記(a)で説明した電解(電解質塩および可塑剤)液と同様のものを用いることができるため、ここでの説明は省略する。

【0074】

上記セパレータとしては、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを用いることができるものであり、例えば、上記電解質を吸収保持するポリマーからなる多孔性シート(例えば、ポリオレフィン系微多孔質セパレータなど)などを用いることができる。有機溶媒に対して化学的に安定であるという性質を持つ上記ポリオレフィン系微多孔質セパレータは、電解質(電解液)との反応性を低く抑えることができるという優れた効果を有するものである。

【0075】

該ポリマーの材質としては、例えば、ポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、PP/PE/PPの3層構造をした積層体、ポリイミドなどが挙げられる。

【0076】

上記セパレータの厚みとして、使用用途により異なることから一義的に規定することはできないが、電気自動車(EV)やハイブリッド電気自動車(HEV)などのモータ駆動用二次電池などの用途においては、単層あるいは多層で4~60 $\mu\text{m}$ であることが望ましい。セパレータの厚さが、かかる範囲にあることでセパレータに微粒が食い込むことによって発生する短絡の防止と、高出力のために電極間を狭くすることが望ましいという理由から、厚さ方向の機械的強度と高出力性の確保という効果がある。また電池を複数接続する場合には、電極面積が増大することから、電池の信頼性を高めるために上記範囲のなかでも厚形のセパレータを用いることが望ましい。

【0077】

上記セパレータの微細孔の径は、最大で1 $\mu\text{m}$ 以下(通常、数十nm程度の孔径である)であることが望ましい。セパレータの微細孔の平均径が、上記範囲にあることで熱によってセパレータが溶融して微細孔が閉じる「シャットダウン現象」が速やかに起きるという理由から、異常時信頼性が上がり、その結果として耐熱性が向上するという効果がある。すなわち、過充電で電池温度が上昇していったとき(異常時)に、セパレータが溶融して微細孔が閉じる「シャットダウン現象」が速やかに起きることで、電池(電極)の正極(+)から負極(-)側にLiイオンが通れなくなり、それ以上は充電できなくなる。そのため過充電できなくなり、過充電が解消する。その結果、電池の耐熱性(安全性)が向上するほか、ガスがでて電池外装材の熱融着部(シール部)が開くのを防止できる。ここでセパレータの微細孔の平均径は、セパレータを走査電子顕微鏡等で観察し、その写真をイメージアナライザ等で統計的に処理した平均径として算出される。

【0078】

上記セパレータの空孔率は20~50%であることが望ましい。セパレータの空孔率が、上記範囲にあることで電解質(電解液)の抵抗による出力低下の防止と、微粒がセパレータの空孔(微細孔)を貫くことによる短絡の防止という理由から出力と信頼性の両方を確保するという効果がある。ここでセパレータの空孔率とは、原材料レジンの密度と最終製品のセパレータの密度から体積比として求められる値である。

【0079】

上記セパレータへの電解質の含浸量は、セパレータの保持能力範囲まで含浸させればよいが、当該保持能力範囲を超えて含浸させてもよい。これは、電解質にシール部を設け、電解質層からの電解液の染み出しを防止できるため、該電解質層に保持できる範囲であれば含浸可能である。

【0080】

電解質を保持させる為に用いる不織布セパレータとしては、特に制限されるべきものではなく、繊維を絡めてシート化することにより製造することができる。また、加熱によって繊維同士を融着することにより得られるスパンボンド等も用いることができる。すなわち、繊維を適当な方法でウェブ(薄綿)状またはマット状に配列させ、適当な接着剤あるいは繊維自身の融着力により接合して作ったシート状のものであればよい。上記接着剤とし

10

20

30

40

50

ては、製造及び使用時の温度下で十分な耐熱性を有し、ゲル電解質に対しても反応性や溶解性等がなく安定したものであれば、特に制限されるべきものではなく、従来公知のものを利用できる。また、使用繊維としては、特に制限されるものではなく、例えば、綿、レーヨン、アセテート、ナイロン、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン、ポリイミド、アラミドなど従来公知のものを用いることができ、使用目的（電解質層に要求される機械強度など）に応じて、単独または混合して用いる。また、不織布のかさ密度は、含浸させた高分子ゲル電解質により十分な電池特性を得られるものであればよく、特に制限されるべきものではない。すなわち、あまり不織布のかさ密度が大きすぎると、電解質層中の非電解質材料が占める割合が大きくなりすぎ、電解質層におけるイオン伝導度などを損なうおそれがあるためである。

10

**【0081】**

不織布セパレータの空孔率は50～90%であることが好ましい。空孔率が50%未満では、電解質の保持性が悪化し、90%超では強度が不足する。さらに、不織布セパレータの厚さは、電解質層と同じであればよく、好ましくは5～200 $\mu\text{m}$ であり、特に好ましくは10～100 $\mu\text{m}$ である。厚さが5 $\mu\text{m}$ 未満では電解質の保持性が悪化し、200 $\mu\text{m}$ を超える場合には抵抗が増大することになる。

**【0082】**

なお、上記(1)～(3)の電解質層は、1つの電池の中で併用してもよい。

**【0083】**

また、高分子電解質は、電解質層、正極活物質層、負極活物質層に含まれ得るが、同一の高分子電解質を使用してもよく、層によって異なる高分子電解質を用いてもよい。

20

**【0084】**

ところで、現在好ましく使用される高分子電解質用のホストポリマーは、PEO、PPOのようなポリエーテル系高分子である。このため、高温条件下における正極側での耐酸性が弱い。従って、溶液系のリチウムイオン電池で一般に使用される、酸化還元電位の高い正極剤を使用する場合には、負極の容量が、高分子電解質層を介して対向する正極の容量より少ないことが好ましい。負極の容量が対向する正極の容量より少ないと、充電末期に正極電位が上がり過ぎることを防止できる。なお、正極および負極の容量は、正極および負極を製造する際の理論容量として、製造条件から求めることができる。完成品の容量を測定装置で直接測定してもよい。

30

**【0085】**

ただし、負極の容量を対向する正極の容量と比べて少ないと、負極電位が下がりすぎて電池の耐久性が損なわれる恐れがあるので充放電電圧に注意する必要がある。例えば、一のセル（単電池層）の平均充電電圧を使用する正極活物質の酸化還元電位に対して適切な値に設定して、耐久性が低下しないように注意する。

**【0086】**

電池を構成する電解質層の厚さは、特に限定するものではない。しかしながら、コンパクトなバイポーラポリマー電池を得るためには、電解質としての機能が確保できる範囲で極力薄くすることが好ましい。一般的な電解質層の厚さは5～200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～100 $\mu\text{m}$ 程度である。

40

**【0087】****[絶縁層]**

絶縁層は、電池内で隣り合う集電体同士が接触したり、積層電極の端部の僅かな不ぞろいなどによる短絡が起こるのを防止する目的で、各電極の周囲に形成されてなるものであるが、本発明では、当該絶縁層の働きを有する樹脂群で電池集電体の外部を被覆（封止）するため、特に絶縁層を形成する必要はないが、本発明のバイポーラ電池では、電極の周囲に絶縁層を設ける実施形態を排除するものではない。

**【0088】**

該絶縁層に求められる多くの機能は本発明の樹脂群により提供されるため、絶縁層に用いられる材料としては、絶縁性のほか、電池動作温度下での耐熱性、耐電解液性等を有する

50

ものであればよく、例えば、エポキシ樹脂、ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミドなどが使用できるが、耐蝕性、耐薬品性、作り易さ（製膜性）、経済性などの観点からは、エポキシ樹脂が好ましい。

【0089】

[正極および負極タブ]

正極および負極端子板は、必要に応じて使用すればよい。すなわち、バイポーラ電池の積層（ないし巻回）構造によっては、最外部の集電体から電極端子を直接取り出しても良く、この場合には正極および負極タブ（端子板）は用いなくとも良い（図1参照のこと）。

【0090】

正極および負極タブ（端子板）を用いる場合には、端子としての機能を有するほか、薄型化の観点からは極力薄い方がよいが、積層されてなる電極、電解質および集電体はいずれも機械的強度が弱いため、これらを両側から挟みし支持するだけの強度を持たせることが望ましい。さらに、電極タブでの内部抵抗を抑える観点から、正極および負極タブ（端子板）の厚さは、通常0.1～2mm程度が望ましいといえる。

10

【0091】

正極および負極タブ（端子板）の材質は、通常のバイポーラ型でないリチウムイオン二次電池で用いられる材質を用いることができる。例えば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金などを利用することができる。

【0092】

正極タブ（端子板）と負極タブ（端子板）との材質は、同一の材質を用いてもよいし、異なる材質のものを用いてもよい。さらに、これら正極および負極タブは、材質の異なるものを多層に積層したものであってもよい。

20

【0093】

[検知タブ]

樹脂群に関しては、既に説明したとおりであるのでここで説明は省略する。

【0094】

[正極および負極リード（組電池モジュールの構成要件に含めてもよい）]

正極および負極リードに関しては、上述したバイポーラ型ではない通常のポリマーリチウムイオン電池で用いられる公知のリードを用いることができる。なお、電池外装材（電池ケース）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しておくのが好ましい。

30

【0095】

[樹脂群（外装材、絶縁層）]

樹脂群に関しては、既に説明したとおりであるのでここで説明は省略する。

【0096】

次に、本発明のバイポーラ電池の用途としては、例えば、電気自動車（EV）やハイブリッド電気自動車（HEV）や燃料電池自動車やハイブリッド燃料電池自動車などの大容量電源として、高エネルギー密度、高出力密度が求められる車両駆動用電源（補助電源を含む）に好適に利用することができる。この場合には、本発明のバイポーラ電池を複数個接続して構成した組電池とすることが望ましい。すなわち、本発明のバイポーラ電池、特にバイポーラ型ポリマーリチウムイオン二次電池を少なくとも2個以上を用いて、並列接続、直列接続、並列-直列接続および直列-並列接続の少なくとも一つの接続方式を用いて構成した組電池モジュール、さらには組電池とすることにより、高容量、高出力の電源モジュールを形成することが出来る。そのため、使用目的ごとの電池容量や出力に対する要求に、比較的安価に対応することが可能になる。これらに関しては、後述する。

40

【0097】

次に、本発明のバイポーラ電池の製造方法としては、特に制限されるべきものではなく、従来公知の各種の方法を適宜利用することができる。以下に、簡単に説明する。

【0098】

50

### (1) 正極用組成物の塗布

まず、適当な集電体を準備する。正極用組成物は通常はスラリー（正極用スラリー）として得られ、集電体の一方の面に塗布される。

#### 【0099】

正極用スラリーは、正極活物質を含む溶液である。他成分として、導電助剤、バインダ、重合開始剤、電解質の原料（固体電解質用高分子ないしホストポリマー、電解液など）、支持塩（リチウム塩）およびスラリー粘度調整溶媒などが任意に含まれる。すなわち、正極用スラリーは、バイポーラ型でないリチウムイオン二次電池と同様に、正極活物質のほか、導電助材、電解質の原料、支持塩（リチウム塩）、スラリー粘度調整溶媒、重合開始剤等を任意で含む材料を所定の比率で混合して作製することができる。

10

#### 【0100】

電解質層に高分子ゲル電解質を用いる場合には、正極活物質微粒子同士を結びつける従来公知のバインダ、電子伝導性を高めるための導電助材、溶媒などが含まれていればよく、高分子ゲル電解質の原料のホストポリマー、電解液やリチウム塩などは含まれていなくても良い。電解質層に電解液を含浸させたセパレータを用いる場合も同様である。

#### 【0101】

電解質の高分子原料（高分子ゲル電解質の原料のホストポリマーないし高分子固体電解質の高分子原料）は、PEO、PPO、これらの共重合体などが挙げられ、分子内に架橋性の官能基（炭素-炭素二重結合など）を有することが好ましい。この架橋性の官能基を用いて高分子電解質を架橋することによって、機械的強度が向上する。

20

#### 【0102】

正極活物質、導電助剤、バインダ、リチウム塩に関しては、前述した化合物を用いることができる。

#### 【0103】

重合開始剤は、重合させる化合物に応じて選択する必要がある。例えば、光重合開始剤としてベンジルジメチルケタール、熱重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルが挙げられる。

#### 【0104】

NMPなどの溶媒は、正極用スラリーの種類に応じて選択する。

#### 【0105】

正極活物質、リチウム塩、導電助剤の添加量は、バイポーラ電池の目的等に応じて調節すればよく、通常用いられる量を添加すればよい。重合開始剤の添加量は、高分子原料に含まれる架橋性官能基の数に応じて決定される。通常は高分子原料に対して0.01~1質量%程度である。

30

#### 【0106】

### (2) 正極層の形成

正極用スラリーが塗布された集電体を乾燥して、含まれる溶媒を除去する。それと同時に、正極用スラリーによっては、架橋反応を進行させて、高分子固体電解質の機械的強度を高めてもよい。乾燥は真空乾燥機などを用いることができる。乾燥の条件は塗布された正極用スラリーに応じて決定され、一義的に規定できないが、通常は40~150℃で5分~20時間である。

40

#### 【0107】

### (3) 負極用組成物の塗布

正極層が塗布された面と反対側の面に、負極活物質を含む負極用組成物（負極用スラリー）を塗布する。

#### 【0108】

正極層が塗布された面と反対側の面に、負極活物質を含む負極用組成物（負極用スラリー）を塗布する。

#### 【0109】

負極用スラリーは、負極活物質を含む溶液である。他成分として、導電助材、バインダ、

50

重合開始剤、(固体電解質用高分子ないしホストポリマー、電解液など)、支持塩(リチウム塩)およびスラリー粘度調整溶媒などが任意に含まれる。使用される原料や添加量については、「(1)正極用組成物の塗布」の項での説明と同様であるため、ここでは説明を省略する。

#### 【0110】

##### (4)負極層の形成

負極用スラリーが塗布された集電体を乾燥して、含まれる溶媒を除去する。それと同時に、負極用スラリーによっては、架橋反応を進行させて、高分子ゲル電解質の機械的強度を高めてもよい。この作業により、パイポラ電極が完成する。乾燥は真空乾燥機などを用いることができる。乾燥の条件は塗布された負極用スラリーに応じて決定され、一義的に規定できないが、通常は40～150で5分～20時間である。かかる乾燥処理により、集電体上に負極層(電極形成部)を形成する。

10

#### 【0111】

##### (5)電解質層の形成

高分子固体電解質層を用いる場合には、例えば、高分子固体電解質の原料高分子、リチウム塩等をNMPのような溶媒に溶解させて調製した溶液を硬化させることによって製造される。また、高分子ゲル電解質層を用いる場合には、例えば、高分子ゲル電解質の原料として、ホストポリマーと電解液、リチウム塩、重合開始剤等からなるプレゲル溶液を不活性雰囲気下で加熱乾燥と同時に重合(架橋反応を促進)させることによって製造される。また、不織布セパレータに高分子ゲル電解質を保持させてなる高分子ゲル電解質層を用いる場合には、セパレータに、例えば、高分子ゲル電解質の原料として、ホストポリマーと電解液、リチウム塩、重合開始剤等からなるプレゲル溶液を含浸させて、不活性雰囲気下で加熱乾燥と同時に重合(架橋反応を促進)させることによって製造される。不織布セパレータに固体高分子電解質を保持させてなる高分子固体電解質層を用いる場合には、セパレータに、例えば、高分子固体電解質の原料として、ホストポリマーと電解液、リチウム塩、重合開始剤等を粘度調整剤に溶解してなる溶液を含浸させて、不活性雰囲気下で加熱乾燥と同時に重合(架橋反応を促進)させることによって製造される。また、セパレータに電解液を保持させてなる液体電解質層を用いる場合には、セパレータに電解液を含浸させればよく、例えば、電解液含浸前のセパレータとパイポラ電極を積層した後に、電解液を各セパレータに含浸させてもよい。

20

30

#### 【0112】

例えば、上記電極(正極および/または負極)上に、調製された上記溶液またはプレゲル溶液を塗布し、所定の厚さの電解質層またはその一部(電解質層厚さの半分程度の電解質膜)を形成する。その後、電解質層(膜)が積層された電極を不活性雰囲気下で硬化または加熱乾燥と同時に重合(架橋反応を促進)させることによって、電解質の機械的強度を高め、電解質層(膜)を製膜形成する(完成させる)。

#### 【0113】

あるいは、別途、電極間に積層される電解質層またはその一部(電解質層厚さの半分程度の電解質膜)を準備する。電解質層(膜)ないしセパレータに高分子ゲル電解質を保持させてなる高分子ゲル電解質層(膜)は、上記溶液またはプレゲル溶液を、PETフィルムなど適当なフィルム上に塗布し、不活性雰囲気下で硬化または加熱乾燥と同時に重合(架橋反応を促進)させることによって製造されるか、あるいは、上記溶液またはプレゲル溶液を、PP製など適当な不織布セパレータに含浸し、不活性雰囲気下で硬化または加熱乾燥と同時に重合(架橋反応を促進)させることによって製造される。

40

#### 【0114】

硬化または加熱乾燥は真空乾燥機(真空オーブン)などを用いることができる。加熱乾燥の条件は溶液またはプレゲル溶液に応じて決定され、一義的に規定できないが、通常は30～110で0.5～12時間である。

#### 【0115】

電解質層(膜)の厚さは、スペーサなどを用いて制御できる。光重合開始剤を用いる場合

50

には、光透過性のギャップに流し込み、乾燥及び光重合ができるような紫外線照射装置を用いて紫外線を照射して、電解質層内のポリマーを光重合させ架橋反応を進行させて製膜するとよい。ただし、この方法に限定されないことは勿論である。重合開始剤の種類に応じて、放射線重合、電子線重合、熱重合などを使いわけるとよい。

【0116】

また、上記で用いるフィルムは、製造過程で80程度に加熱されることもありえるため、当該温度程度での十分な耐熱性を有し、さらに溶液またはプレゲル溶液との反応性がなく、製造過程で剥離し除去する必要上、離型性に優れたものを用いるのが望ましく、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレンフィルムなどを使用することができるが、これらに制限されるべきものではない。

10

【0117】

なお電解質層の幅は、バイポーラ電極の集電体サイズよりも若干小さくすることが多い。

【0118】

上記溶液またはプレゲル溶液の組成成分やその配合量などについては、使用目的に応じて適宜決定されるべきものである。

【0119】

なお、電解液を染み込ませたセパレータは、バイポーラ型でない従来の溶液系のバイポーラ電池に用いられる電解質層と同様の構成であり、従来公知の各種製造方法、例えば、電解液を染み込ませたセパレータをバイポーラ電極に挟み込んで積層する方法や真空注液法などにより製造できるため、以下、詳しい説明は省略する。

20

【0120】

(6) バイポーラ電極と電解質層との積層

1 電解質層（膜）が一面または両面に形成されたバイポーラ電極の場合には、高真空下で十分加熱乾燥してから、電解質層（膜）が形成された電極を適当なサイズに複数個切りだし、切り出された電極を直接貼り合わせて、バイポーラ電池本体（電極積層体）を作製する。

【0121】

2 別々にバイポーラ電極と電解質層（膜）を作製した場合には、高真空下で十分加熱乾燥してから、バイポーラ電極と電解質層（膜）をそれぞれを適当なサイズに複数個切りだす。切りだされたバイポーラ電極と電解質層（膜）とを所定数張り合わせて、バイポーラ電池本体（電極積層体）を作製する。

30

【0122】

上記電極積層体の積層数は、バイポーラ電池に求める電池特性を考慮して決定される。また、正極側の最外層には、集電体上に正極層のみを形成した電極を配置する。負極側の最外層には、集電体上に負極層のみを形成した電極を配置する。バイポーラ電極と電解質層（膜）とを積層、あるいは電解質層（膜）が形成された電極を積層させてバイポーラ電池を得る段階は、電池内部に水分等が混入するのを防止する観点から、不活性雰囲気下で行うことが好ましい。例えば、アルゴン雰囲気下や窒素雰囲気下でバイポーラ電池を作製するとよい。

【0123】

(7) 樹脂群のポッティング（電池の完成）

電池積層体（電池要素）の両最外層の集電体に、必要に応じて、それぞれ正極タブ、負極タブを接合する。該正極タブ、負極タブに、さらに正極リード、負極リードを接合（電気的に接続）して取り出す（組電池モジュールの組み立て段階で行ってもよい）。正極タブ、正極リード、負極タブ、負極リードの接合方法としては特に制限されるべきものではないが、接合温度の低い超音波溶接等が好適に利用し得るものであるが、これに限定されるべきものではなく、従来公知の接合方法を適宜利用することができる。

40

【0124】

最後にタブを取り付けた電池積層体（電池要素）を、図1、2、5などの各実施形態の電池構造を形成し得るように設計された型枠内にセットし、ここに樹脂群を構成する樹脂材

50

料を、積層した電池要素の周囲に流し込み、固化させることにより、電池要素の封止を行って、バイポーラ電池を完成させる。バイポーラ電池を製造するとき内部の電極を積層した後、電池積層体（電池要素）の外部に樹脂群を構成する樹脂材料（溶融した樹脂や2液混合型の樹脂材料等）を流し込むことにより製造することで気密を確保できる。

#### 【0125】

上記樹脂材料には、2液混合タイプのものでよく、混合時は室温で液状であり、時間の経過の後、固化するタイプを用いることも可能であり、更に樹脂固化のために空気中の水分を用いるタイプ、熱を付加するタイプも適用可能である。これまで電池の気密構造は複雑なものが多かったが、液化樹脂を用いる方法は非常に簡単に気密構造が維持可能である点で特に優れている。更に気密性を確保するために、ポッティング材で被覆した電池の外部にさらに高分子金属複合フィルムを使用することもできる。特に湿度の高い場所で使用する場合には、このポッティング+高分子金属複合フィルムの2重被覆が効果的であるが特に限定は行わない。

10

#### 【0126】

次に、本発明では、上記のバイポーラ電池を、少なくとも2以上直列または並列に接続（直並列接続）して組電池モジュールとすることができる。これにより、種々の車両用ごとの容量・電圧の要望を基本のバイポーラ電池の組み合わせで対応が可能になる。その結果、必要エネルギー、出力の設計選択性を容易にすることが可能になり、種々の車両用ごとに異なるバイポーラ電池を設計、生産する必要がなく、基本となるバイポーラ電池の大量生産が可能となり、量産化によるコスト削減が可能となる。

20

#### 【0127】

また、本発明の組電池モジュールでは、本発明のバイポーラ電池と、バイポーラ電池と正負極電極材料を同一とし該バイポーラ電池の構成単位数を直列することにより電圧を同一にした電池（バイポーラ型でないリチウムイオン二次電池等）と、を並列に接続したものであってもよい。すなわち、組電池モジュールを形成するバイポーラ電池は、本発明のバイポーラ電池と従来のバイポーラ型ではないリチウムイオン二次電池等とを混在させても良い。これにより、出力重視のバイポーラ電池と、エネルギー重視の一般リチウムイオン二次電池の組み合わせでお互いの弱点を補う組電池モジュールができ、組電池モジュールの重量・サイズを小さくすることができる。それぞれのバイポーラ電池とバイポーラ型でない電池をどの程度の割合で混在させるかは、組電池モジュールとして要求される安全性、出力性能に応じて決める。また、上記のバイポーラ二次電池を直並列接続して第1組電池ユニットを形成するとともに、この第1組電池ユニットの端子間電圧と電圧を同一にするバイポーラ電池以外の二次電池が直並列接続されてなる第2組電池ユニットを形成し、この第1組電池ユニットと第2組電池ユニットを並列接続することによって組電池モジュールとしても良い。以下、組電池モジュールにつき、図面を用いて説明する。

30

#### 【0128】

例えば、図6に示すように、組電池モジュール50を形成するには、バイポーラ電池1を5枚並列に連結バー56で接続し、5枚並列にしたバイポーラ電池1をさらに電極タブ同士を接続して2枚直列にし、これらを4層積層して並列に連結バー58で接続して金属製の組電池ケース55に収納する。このように、バイポーラ電池1を任意の個数直並列に接続することによって、所望の電流、電圧、容量に対応できる組電池モジュール50を提供することができる。該組電池モジュール50には、正極端子42、負極端子44が金属製の組電池ケース55の側面に形成されており、電池を直並列に接続後、例えば、各連結バー56と各電極端子とが電極端子用リード59で接続されている。また、該組電池モジュール50には、電池電圧（各単電池層、更にはバイポーラ電池の端子間電圧）を監視するために電圧検知用タブ端子54が金属製の組電池ケース55の正極端子42、負極端子44が設けられている側面に設置されている。そして、各電池1の圧力検知用タブ4'が全て電圧検知用リードを介して電圧検知用タブ端子54に接続されている。また、組電池ケース55の低部には、外部弾性体52が取り付けられており、組電池モジュール50を複数積層して組電池を形成するような場合に、組電池モジュール50間距離を保ち、防振性

40

50

、耐衝撃性、絶縁性、放熱性などを向上することができる。

【0129】

また、この組電池モジュール50には、使用用途に応じて、上記電圧検知用タブ端子54以外にも各種計測機器や制御機器類を設けてもよい。さらにバイポーラ電池1の電極タブ(4a、4b)同士や電圧検知用タブ4'と電圧検知用リード53とを連結するためには、超音波溶接、熱溶接、レーザー溶接または電子ビーム溶接により、または、リベットのような連結バー56、58を用いて、またはカシメの手法を用いて、連結するようにしてもよい。さらに連結バー56、58と電極端子用リード59等とを連結するためにも、超音波溶接、熱溶接、レーザー溶接または電子ビーム溶接を用いてもよいなど、特に制限されるものではない。

10

【0130】

上記外部弾性体52にも、本発明の電池で用いた樹脂群と同様の材料を用いることができるが、これらに制限されるものではない。

【0131】

なお、他の組電池モジュール用の構成要件に関しては、何ら制限されるべきものではなく、既存のバイポーラ型でないリチウムイオン二次電池を用いた組電池モジュール用の構成要件と同様のものが適宜適用することができるものであり、従来公知の組電池モジュール用の構成部材および製造技術が利用できるため、ここでの説明は省略する。

【0132】

次に、上記の組電池モジュールを、少なくとも2以上直列、並列または直並列に接続し、組電池とすることで、使用目的ごとの電池容量や出力に対する要求に、新たに組電池モジュールを作製することなく、比較的安価に対応することが可能になる。すなわち、本発明の組電池は、組電池モジュール(本発明のバイポーラ電池だけで構成したもの他、本発明のバイポーラ電池と他のバイポーラ型でない電池とで構成した物を含む)を少なくとも2以上直列、並列、または直列と並列の複合接続したことを特徴とするものであり、基準の組電池モジュールを製造し、それを組み合わせて組電池とすることで、組電池モジュールの仕様をチューニングできる。これにより、沢山の組電池モジュール種を製造しなくてよいため、組電池コストを減少することができる。

20

【0133】

組電池としては、例えば、図7に示したように、上記の組電池モジュール50を6組並列に接続して組電池60とするには、各組電池ケース55の蓋体に設けられた組電池モジュール50の正極端子42および負極端子44を、外部正極端子部、外部負極端子部を有する組電池正極端子連結板62、組電池負極端子連結板64を用いてそれぞれ電氣的に接続する。また、各組電池ケース55の両側面に設けられた各ネジ孔部(図示せず)に、該固定ネジ孔部に対応する開口部を有する連結板66を固定ネジ67で固定し、各組電池モジュール50同士を連結する。また、各組電池モジュール50の正極端子42および負極端子44は、それぞれ正極および負極絶縁カバーにより保護され、適当な色、例えば、赤色と青色に色分けすることで識別されている。

30

【0134】

このように、組電池モジュールを複数直並列接続されてなる組電池は、一部の電池、組電池が故障しても、その故障部分を交換するだけで修理が可能である。

40

【0135】

また、本発明の車両は、上記組電池モジュールおよび/または上記組電池を搭載することを特徴とするものである。これにより、軽く小さい電池にすることでスペース要望の大きな車両要望に合致できる。電池のスペースを小さくすることで、車両の軽量化も達成できる。

【0136】

組電池60を、車両(例えば、電気自動車等)に搭載するには、図8に示したように、電気自動車70の車体中央部の座席(シート)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、電池を搭載する場所

50

は、座席下に限らず、車両の床下、シートバック裏、後部トランクルームの下部でも良いし、車両前方のエンジンルームでも良い。

【0137】

なお、本発明では、組電池60だけではなく、使用用途によっては、組電池モジュールを搭載するようにしてもよいし、これら組電池と組電池モジュールを組み合わせて搭載するようにしてもよい。また、本発明の組電池または組電池モジュールを駆動用電源や補助電源として搭載することのできる車両としては、上記の電気自動車、燃料電池自動車やこれらのハイブリッドカーが好ましいが、これらに制限されるものではない。また、本発明の組電池モジュールおよび/または組電池を、例えば、駆動用電源や補助電源等として搭載することのできる車両としては、電気自動車、ハイブリッド電気自動車、燃料電池自動車、ハイブリッド燃料電池自動車等が好ましいが、これらに制限されるものではない。

10

【0138】

【実施例】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例に限定されるものではない。

【0139】

実施例1

<電極の形成>

1. 正極

正極活物質としてLi-Mn系複合酸化物である平均粒子径2 $\mu$ mのスピンルLiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>[85質量%]、導電助剤としてアセチレンブラック[5質量%]、バインダとしてPVDF[10質量%]およびスラリー粘度調整溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)(NMPは、電極乾燥時にすべて揮発させて除去するので、電極の構成材料ではなく、適当なスラリー粘度になるように適量を加えた。)からなる材料を上記比率(スラリー粘度調整溶媒を除く成分で換算した比率を示す。)にて混合して正極スラリーを作製した。

20

【0140】

集電体であるSUS箔(厚さ20 $\mu$ m)の片面に上記正極スラリーを塗布し、真空オープンに入れ、120 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥させて乾燥厚さ20 $\mu$ mの正極を形成した。

【0141】

併せて、最外層の正極用として、正極タブであるSUS箔(厚さ40 $\mu$ m)の片面に上記正極スラリーを塗布し、真空オープンに入れ、120 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥させて乾燥厚さ20 $\mu$ mの正極を形成した。

30

【0142】

2. 負極

負極活物質として非結晶性炭素材である平均粒子径4 $\mu$ mのハードカーボン[90質量%]、バインダとしてPVDF[10質量%]およびスラリー粘度調整溶媒としてNMP(適当なスラリー粘度になるように適量を加えた。)からなる材料を上記比率(スラリー粘度調整溶媒を除く成分で換算した比率を示す。)にて混合して負極スラリーを作製した。

【0143】

正極を形成したSUS箔の反対面に、上記負極スラリーを塗布し、真空オープンに入れ、120 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥させて乾燥厚さ20 $\mu$ mの負極を形成した。

40

【0144】

併せて、最外層の負極用として、負極タブであるSUS箔(厚さ40 $\mu$ m)の片面に上記負極スラリーを塗布し、真空オープンに入れ、120 $^{\circ}$ Cで10分間乾燥させて乾燥厚さ20 $\mu$ mの負極を形成した。

【0145】

集電体であるSUS箔の両面に正極と負極がそれぞれ形成されることにより、バイポーラ電極が形成された。また、正極タブおよび負極タブの片面に正極ないし負極が形成されることにより、最外部の電極が形成された。

50

## 【 0 1 4 6 】

## &lt; ゲル電解質層の形成 &gt;

厚さ約 5 0 μ m の P P 製不織布（空孔率；約 5 0 %）をセパレータとして用いた。

## 【 0 1 4 7 】

上記セパレータに、ホストポリマーとしてポリエチレンオキシドとポリプロピレンオキシドの共重合体（共重合比が 5 : 1、重量平均分子量が 8 0 0 0 のものを用いた。）[ 5 質量% ] と、電解液 E C + D M C（E C : D M C = 1 : 3（体積比））に 1 . 0 M でリチウム塩 L i B F<sub>4</sub> を溶解させたもの [ 9 5 質量% ]、および重合開始剤として A I B N [ ホストポリマーに対して 1 質量% ] からなるプレゲル溶液を浸漬させて、不活性雰囲気下で 9 0 ° で 1 時間熱重合させることにより、不織布セパレータにゲル電解質を保持させてなるゲル電解質層を形成した。得られたゲル電解質層の厚さは約 6 0 μ m であった。

10

## 【 0 1 4 8 】

## &lt; 電池積層体（電池要素）の形成 &gt;

上記バイポーラ電極及び最外部の電極と、ゲル電解質層を、正極と負極がゲル電解質層を挟むような構成で、図 1 に示すように正極と負極の組み合わせ 1 0 層（単電池層 1 0 セル分；4 2 V バイポーラ電池）の積層構造となるように積層して電池積層体（電池要素）を作製した。

## 【 0 1 4 9 】

## &lt; 樹脂群の形成（バイポーラ電池の完成） &gt;

樹脂群の被覆厚さが 5 0 0 μ m となるように設定されたポッティング用の型枠（金型）内に上記電池構造体（電池要素）をセットし、樹脂群を構成する樹脂として樹脂 1 の材料（2 液混合で常温固化するタイプのウレタン系樹脂材料）を、できるだけ発泡を抑え、出てくるガスは減圧下に脱泡した後に、上記型枠内に流し込み、該樹脂材料を常温固化させて電池積層体（電池要素）の封止を行った。その後上記型枠を取り外した。これにより電池積層体（電池要素）の外部を 1 種の樹脂群で被覆（ポッティング）してなる、図 1 に示す積層構造のバイポーラ電池を作製した。

20

## 【 0 1 5 0 】

得られたバイポーラ電池では、上記正負極タブ合計断面積と検知タブ合計断面積（最外部の検知タブは、タブと一体のため計算からは除く）の比は 1 : 0 . 9 とし、その検知タブ幅と検知タブ間隔は 1 : 5 であった。なお、バイポーラ構造の集電体の一部が前記樹脂群の外部に露出させて、当該露出部分を検知タブとした。

30

## 【 0 1 5 1 】

## 実施例 2

下記表 1、2 に示すように、以下の点を除いては、実施例 1 と同様にして、バイポーラ電池を作製した。

## 【 0 1 5 2 】

すなわち、最外層の正極用として、集電体である S U S 箔（厚さ 4 0 μ m）の片面に上記正極スラリーを塗布し、真空オープンに入れ、1 2 0 ° で 1 0 分間乾燥させて乾燥厚さ 2 0 μ m の正極を形成し、該正極を形成していない集電体の裏面側に、正極タブである S U S 箔（厚さ 1 0 0 μ m）を（振動溶着）により接続して最外部用の正極とした点、

40

最外層の負極用として、集電体である S U S 箔（厚さ 4 0 μ m）の片面に上記負極スラリーを塗布し、真空オープンに入れ、1 2 0 ° で 1 0 分間乾燥させて乾燥厚さ 2 0 μ m の負極を形成し、該負極を形成していない集電体の裏面側に、負極タブである S U S 箔（厚さ 1 0 0 μ m）を（振動溶着）により接続して最外部用の負極とした点、

さらに、図 2 に示すように、正極タブおよび負極タブの外部まで樹脂群で被覆されるように設定されたポッティング用の型枠内に上記電池構造体（電池要素）を入れ、樹脂群を構成する樹脂として下記表 1 に示す樹脂 1 の材料を、できるだけ発泡を抑え、出てくるガスは減圧下に脱泡した後に、上記型枠内に流し込み、該樹脂材料を常温固化させて、電池積層体（電池要素）を樹脂群で被覆（ポッティング）して、図 2 に示す積層構造のバイポーラ電池を作製した点、

50

を除いては、実施例 1 と同様にしてバイポーラ電池を作製した。

【 0 1 5 3 】

実施例 3

下記表 1、2 に示すように、以下の点を除いては、実施例 1 と同様にして、バイポーラ電池を作製した。

【 0 1 5 4 】

すなわち、負極活物質として非結晶性炭素材である平均粒子径  $4 \mu\text{m}$  のハードカーボンに代えて結晶性炭素材である平均粒子径  $2 \mu\text{m}$  のグラファイトを用いた点、

最外層の正極用として、集電体である SUS 箔（厚さ  $40 \mu\text{m}$ ）の片面に上記正極スラリーを塗布し、真空オープンに入れ、 $120^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥させて乾燥厚さ  $20 \mu\text{m}$  の正極を形成し、該正極を形成していない集電体の裏面側に、正極タブである SUS 箔（厚さ  $100 \mu\text{m}$ ）を（振動溶着）により接続して最外部用の正極とした点、

最外層の負極用として、集電体である SUS 箔（厚さ  $40 \mu\text{m}$ ）の片面に上記負極スラリーを塗布し、真空オープンに入れ、 $120^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥させて乾燥厚さ  $20 \mu\text{m}$  の負極を形成し、該負極を形成していない集電体の裏面側に、負極タブである SUS 箔（厚さ  $100 \mu\text{m}$ ）を（振動溶着）により接続して最外部用の負極とした点、

さらに、図 5 に示すように、正極タブおよび負極タブの外部まで樹脂群で被覆され、かつ樹脂群の一般面までの被覆厚さが  $1000 \mu\text{m}$  であり、各単電池層ごとの安全弁として、各単電池層の樹脂群の一部に被覆厚さを一般面より薄くした（本実施例では被覆厚さを一般面より  $500 \mu\text{m}$  薄くした）部位を有するように、図 5 に示すガス抜き用形状を形成されるように設定したポッティング用の型枠内に上記電池構造体（電池要素）をセットし、樹脂群を構成する樹脂として下記表 1 に示す樹脂 1 の材料を、できるだけ発泡を抑え、出てくるガスは減圧下に脱泡した後に、上記型枠内に流し込み、該樹脂材料を常温固化させて、電池積層体（電池要素）を樹脂群で被覆（ポッティング）して、図 5 に示す積層構造のバイポーラ電池を作製した点、

を除いては、実施例 1 と同様にしてバイポーラ電池を作製した。

【 0 1 5 5 】

実施例 4

下記表 1、2 に示すように、以下の点を除いては、実施例 3 と同様にして、バイポーラ電池を作製した。

【 0 1 5 6 】

すなわち、負極活物質として結晶性炭素材である平均粒子径  $2 \mu\text{m}$  のグラファイトに代えて非結晶性炭素材である平均粒子径  $4 \mu\text{m}$  のハードカーボンを用いた点、

樹脂群を構成する樹脂として下記表 1 に示す樹脂 1 の材料に代えて樹脂 2 の材料（2 液混合で常温固化するタイプのウレタン系樹脂材料）を用いた点、

を除いては、実施例 3 と同様にしてバイポーラ電池を作製した。

【 0 1 5 7 】

実施例 5

下記表 1、2 に示すように、以下の点を除いては、実施例 4 と同様にして、バイポーラ電池を作製した。

【 0 1 5 8 】

樹脂群を構成する樹脂として下記表 1 に示す樹脂 2 の材料に代えて樹脂 3 の材料（2 液混合で常温固化するタイプのエポキシ系樹脂材料）を用いた点を除いては、実施例 4 と同様にしてバイポーラ電池を作製した。

【 0 1 5 9 】

実施例 6

下記表 1、2 に示すように、以下の点を除いては、実施例 4 と同様にして、バイポーラ電池を作製した。

【 0 1 6 0 】

樹脂群を構成する樹脂として下記表 1 に示す樹脂 2 の材料に代えて樹脂 4 の材料（2 液混

10

20

30

40

50

合で常温固化するタイプのオレフィン系樹脂材料)を用いた点を除いては、実施例4と同様にしてバイポーラ電池を作製した。

【0161】

実施例7

下記表1、2に示すように、以下の点を除いては、実施例4と同様にして、バイポーラ電池を作製した。

【0162】

樹脂群を構成する樹脂として下記表1に示す樹脂2の材料に代えて樹脂5の材料(2液混合で常温固化するタイプのナイロン(ポリアミド)系樹脂材料)を用いた点を除いては、実施例4と同様にしてバイポーラ電池を作製した。

10

【0163】

実施例8

下記表1、2に示すように、以下の点を除いては、実施例4と同様にして、バイポーラ電池を作製した。

【0164】

樹脂群を構成する樹脂として下記表1に示す樹脂2の材料に代えて樹脂6の材料(2液混合で常温固化するタイプのウレタン系樹脂材料)を用いた点を除いては、実施例4と同様にしてバイポーラ電池を作製した。

【0165】

実施例9

下記表1、2に示すように、以下の点を除いては、実施例4と同様にして、バイポーラ電池を作製した。

20

【0166】

樹脂群を構成する樹脂として下記表1に示す樹脂2の材料に代えて樹脂7の材料(2液混合で常温固化するタイプのオレフィン系樹脂材料)を用いた点を除いては、実施例4と同様にしてバイポーラ電池を作製した。

【0167】

実施例10

下記表1、2に示すように、以下の点を除いては、実施例4と同様にして、バイポーラ電池を作製した。

30

【0168】

樹脂群を構成する樹脂として下記表1に示す樹脂2の材料に代えて樹脂8の材料(2液混合で常温固化するタイプのオレフィン系樹脂材料)を用いた点を除いては、実施例4と同様にしてバイポーラ電池を作製した。

【0169】

実施例11

下記表1、2に示すように、以下の点を除いては、実施例4と同様にして、バイポーラ電池を作製した。

【0170】

樹脂群を構成する樹脂として下記表1に示す樹脂2の材料に代えて樹脂9の材料(2液混合で常温固化するタイプのウレタン系樹脂材料)を用いた点を除いては、実施例4と同様にしてバイポーラ電池を作製した。

40

【0171】

比較例1

実施例1において、電池要素を樹脂群で被覆するのに代えて、厚さ120 $\mu$ mの防水性の高分子-金属複合ラミネートフィルムからなる袋体内に収納した点を除いては、実施例1と同様にしてバイポーラ電池を作製した。このとき各層間の電氣的短絡を防止するため、液が漏れ出さないようにラミネートシールを慎重に行った。

【0172】

(バイポーラ電池の評価)

50

上記実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 で得られたバイポーラ電池を用いて、本発明にかかるバイポーラ電池が車両に搭載された場合に、車両から受ける振動等に対するバイポーラ電池性能を評価すべく、下記試験を行った。

【 0 1 7 3 】

( 平均低減率の測定 )

上記実施例 1 ~ 1 1 および比較例 1 によって得られた各バイポーラ電池の略中央部に加速度ピックアップを設定し、インパルスハンマーによってハンマリングしたときの加速度ピックアップの振動スペクトルを測定した。設定方法は、J I S B 0 9 0 8 ( 振動及び衝撃ピックアップの校正方法・基本概念 ) に準拠した。測定スペクトルは、F F T 分析器により解析し、周波数と加速度の次元に変換した。この得られた周波数に関して平均化とスムージングを行い、振動伝達率スペクトルを得た。この加速度スペクトルの第一ピークの面積比を基準に対して示したものを平均減衰率とした。数値が大きいほど、振動が低減されたことを意味する。

10

【 0 1 7 4 】

比較基準は、各実施例の樹脂群を取り除いた電池の測定結果を用いた。得られた平均低減率の測定結果を表 2 に示す。

【 0 1 7 5 】

なお、実施例 1 と比較例 1 の加速度ピックアップの振動スペクトルを表わした衝撃吸収力効果のグラフを図 4 に示す。

【 0 1 7 6 】

( 気密性の検査 )

上記実施例 1 ~ 1 1 および比較例 1 によって各バイポーラ電池を試作後、熱サイクル試験 ( - 3 0 で 1 時間、7 0 で 1 時間 ) を 1 0 0 サイクル実施後、内部の電解液の漏れを、電解液臭、p H 試験紙により、調査を行った。気密性の検査結果を表 2 に示す。表 2 では、この検査で電解液臭あり、p H 試験紙反応陽性の場合を x、共に確認されない場合とした。

20

【 0 1 7 7 】

( 絶縁性の検査 )

上記実施例 1 ~ 1 1 および比較例 1 によって各バイポーラ電池を試作後、熱サイクル試験 ( - 3 0 で 1 時間、7 0 で 1 時間 ) を 1 0 0 サイクル実施後、各集電体 ( 箔 ) 間の絶縁性を絶縁抵抗計により確認した。絶縁性の検査結果を表 2 に示す。表 2 では、この検査で絶縁性が維持できている場合は、ショートの場合を x とした。詳しくは、絶縁抵抗計を用い、タブと外装内金属層の間の抵抗値を測定し、5 0 0 V 印荷した時に 1 0 0 M 以上の絶縁抵抗を有したものをとし、それに満たない場合を x とした。

30

【 0 1 7 8 】

【 表 1 】

		樹脂 1	樹脂 2	樹脂 3	樹脂 4	樹脂 5	樹脂 6	樹脂 7	樹脂 8	樹脂 9
樹脂種		ウレタン系	ウレタン系	エポキシ系	ポリアン系	ナイロン系	ウレタン系	ポリアン系	ポリアン系	ウレタン系
比重		0.98	1.03	1.2	1	1.2	1	1	1	1
硬度	JIS A	21	35	90	60	85	5	100	90	10
誘電正接	1kHz 25℃	0.038	0.07	0.005	0.005	0.005	0.02	0.004	0.0005	0.51
ガラス転移温度	℃	-57	-35	110	約 100	約 100	-	-	-	-
線膨張係数	1/℃	2.2 × 10 <sup>-4</sup>	2.0 × 10 <sup>-4</sup>	5.0 × 10 <sup>-5</sup>	1.0 × 10 <sup>-4</sup>	1.0 × 10 <sup>-4</sup>	-	-	-	-
体積抵抗率	Ω・cm	1× 10 <sup>13</sup>	6× 10 <sup>14</sup>	4× 10 <sup>16</sup>	1× 10 <sup>15</sup>	1× 10 <sup>14</sup>	-	-	-	-
絶縁破壊強さ	kV/mm	23	18	25	20	20	-	-	-	-
備考		2液混合、常温固化タイプ					-	-	-	-

10

【 0 1 7 9 】

【 表 2 】

20

実施例	構造	樹脂群	正極	負極	気密性	絶縁性	平均減衰率
実施例 1	図 1	樹脂 1	Li-Mn 系	非結晶性炭素材	○	○	70%
実施例 2	図 2	↑	↑	↑	○	○	72%
実施例 3	図 5	↑	↑	結晶性炭素材	○	○	75%
実施例 4	↑	樹脂 2	↑	非結晶性炭素材	○	○	80%
実施例 5	↑	樹脂 3	↑	↑	○	○	65%
実施例 6	↑	樹脂 4	↑	↑	○	○	80%
実施例 7	↑	樹脂 5	↑	↑	○	○	70%
実施例 8	↑	樹脂 6	↑	↑	○	○	20%
実施例 9	↑	樹脂 7	↑	↑	○	○	20%
実施例 10	↑	樹脂 8	↑	↑	○	○	15%
実施例 11	↑	樹脂 9	↑	↑	○	○	20%
比較例 1	—	—	↑	↑			

30

40

【 0 1 8 0 】

樹脂群を外装材とする本発明構造の実施例 1 と樹脂群を用いずにラミネートフィルムを外装材とする従来構造の比較例 1 の加速度ピックアップの振動スペクトル測定による衝撃吸収力効果（特性）は図 4 に示すとおりであり、本発明構造のバイポーラ電池が従来構造のバイポーラ電池よりも優れた衝撃吸収力を有することがわかる。したがって、本発明のバイポーラ電池を車両に搭載しても（通常 100 Hz 以下の振動が多く発生する）、大きく振動しないことがわかる。これは図 3 で示すように、樹脂群により電池要素、特に集電体（箔）の周囲全体をポッティングして保持することになるため、振動や衝撃、さらには充

50

放電による電池の膨れ等に対しても、電極間を均圧に保持することができる。そのため樹脂群によって振動や衝撃等を吸収し、防振性、耐衝撃性を格段に向上させることがわかる。よって、電池要素へのダメージを大幅に低減できるため、電池性能の長期安定性にも大いに寄与し得ることがわかる。また車両上で電池の共振が発生しないため、共振に起因してタブが切れるなどの故障モードを格段に低減することがわかる。

【0181】

また、本発明構造の各実施例の中でも樹脂群を構成する樹脂の特性として、樹脂の硬度  $JIS A$  が  $5 \sim 95$  の範囲にあるもの、および樹脂群において、樹脂の  $10 Hz \sim 1 kHz$  の誘電正接が、 $-30 \sim 80$  の温度範囲で、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 5.0 \times 10^{-1}$  の範囲にあるものでは、その平均減衰率が  $65 \sim 80\%$  と高く、電池の防振性、耐衝撃性を格段に向上させることができることがわかる。ただし、本発明構造の各実施例のうち樹脂群を構成する樹脂の特性が上記範囲を外れたものであっても、集電体間距離を均圧に維持することができるため、車両上で電池の共振が発生せず、共振に起因してタブが切れるなどの故障モードを格段に低減することができる。

10

【0182】

また、樹脂群を外装材とする本発明構造の各実施例では、外装材として求められる気密性に優れており、また外装材としての働き以外にも樹脂群により電池要素の周囲全体をポッティングすることにより絶縁性を確保することができることがわかる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のバイポーラ電池の代表的な一実施形態として、正極と負極の組み合わせの直列構成が少なくとも1以上存在し、検知タブを有するバイポーラ構造の電池であって、電池要素の外部が樹脂群によって被覆されている電池の積層構造を模式的に表わした断面概略図である。

20

【図2】 本発明のバイポーラ電池の他の一実施形態として、バイポーラ構造の集電体の一部が検知タブとして樹脂群の外部に露出し、それ以外の電池要素が樹脂群に被覆されており、併せて正極及び負極タブも、その一部を除いて樹脂群に被覆されている電池の積層構造を模式的に表わした断面概略図である。

【図3】 本発明のバイポーラ電池の電池要素の外部を樹脂群で被覆することにより、振動、衝撃、充放電での膨脹等に対する集電体間距離の維持の様子を模式的に表わした断面概略図である。図3(a)は、振動、衝撃、充放電での膨脹等によって中心部が押され、周辺部が広がる方向に圧力が作用し、集電体間距離が変形した状態を模式的に表わす断面概略図であり、図3(b)は、振動、衝撃、充放電での膨脹等によって図3(a)や(c)のように集電体間距離が変形した状態から、樹脂群が有する優れた粘弾性による復元(回復)力によって元の状態に復元した状態、すなわち、振動や衝撃を樹脂群が吸収して電極間距離が元の状態に回復した様子を模式的に表わす断面概略図であり、図3(c)は、振動、衝撃、充放電での膨脹等によって周辺部が押され、中心部が膨らむ方向に圧力が作用し、集電体間距離が変形した状態を模式的に表わす断面概略図である。

30

【図4】 本発明の実施例で行った平均低減率の測定によって得られた、実施例1と比較例1のバイポーラ電池の加速度ピックアップの振動スペクトルを表わした衝撃吸収力効果のグラフである。

40

【図5】 本発明のバイポーラ電池の更に他の一実施形態として、樹脂群の少なくとも一部、詳しくは各単電池層ごとに、安全弁構造のガス抜き用形状の被覆厚さを一般面より薄くした部位を有する電池の積層構造を模式的に表わした断面概略図である。

【図6】 本発明のバイポーラ電池を直列と並列の混合に接続して構成してなる組電池モジュールの一例を示す図である。図6(a)は組電池モジュールの平面図であり、図6(b)は組電池の正面図であり、図6(c)は組電池の右側面図であって、これら図6(a)~(c)では、いずれもバイポーラ電池を直列と並列の混合に接続した様子わかるように外部ケースを透過してモジュール内部を表わしたものである。

【図7】 組電池の一例を示す図である。図7(a)は組電池の平面図であり、図7(b)は組電池の正面図であり、図7(c)は組電池の右側面図である。

50

【図 8】 組電池を搭載した状態の電気自動車を示す図である。

【符号の説明】

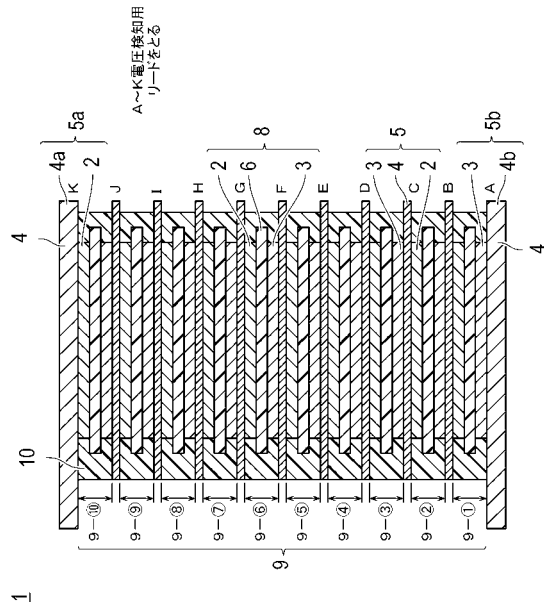
- 1 ... バイポーラ電池、
- 2 ... 正極層、
- 3 ... 負極層、
- 4 ... 集電体、
- 4' (4' A ~ 4' K) ... 電圧検知用タブ、
- 4 a ... 正極タブ、
- 4 b ... 負極タブ、
- 5 ... バイポーラ電極、
- 6 ... 電解質層、
- 8 ... 単電池層、
- 9 ... 電池要素、
- 10 ... 樹脂群、
- 11 ... 樹脂群の一般面、
- 12 ... 一般面より薄い部位、
- H ... 樹脂群の被覆厚さ（一般面までの厚さ）、
- 42 ... 正極端子、
- 44 ... 負極端子、
- 50 ... 組電池モジュール、
- 52 ... 外部弾性体、
- 53 ... 電圧検知用リード、
- 54 ... 検知用タブ端子、
- 55 ... 組電池ケース、
- 56 ... 連結バー（または正極タブと負極タブの連結部分）、
- 58 ... 連結バー、
- 59 ... 電極端子用リード、
- 60 ... 組電池、
- 62 ... 組電池正極端子連結板、
- 64 ... 組電池負極端子連結板、
- 66 ... 連結板、
- 67 ... 固定ネジ、
- 70 ... 電気自動車。

10

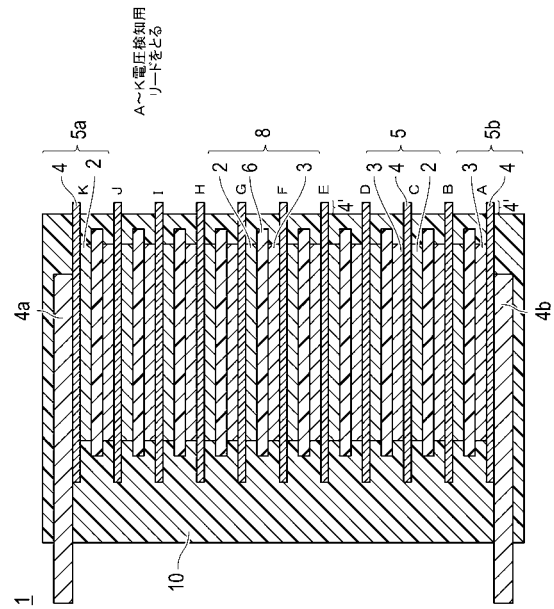
20

30

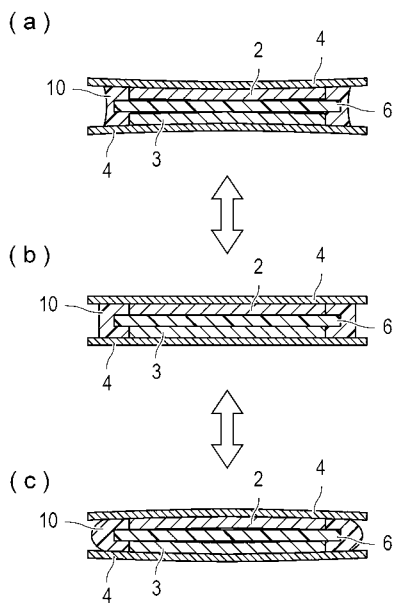
【図1】



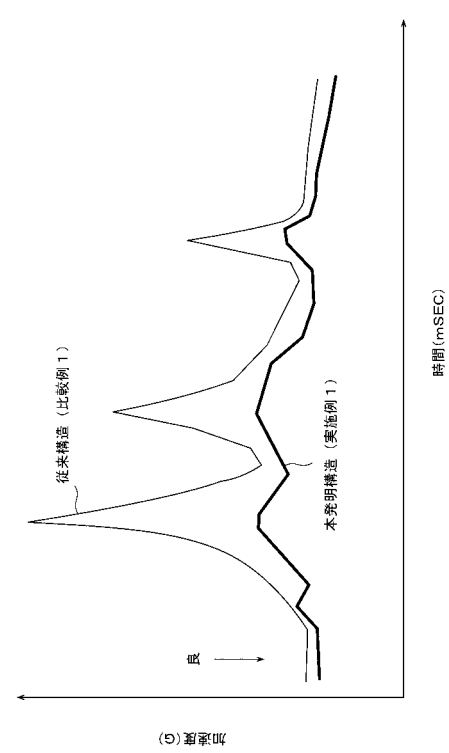
【図2】



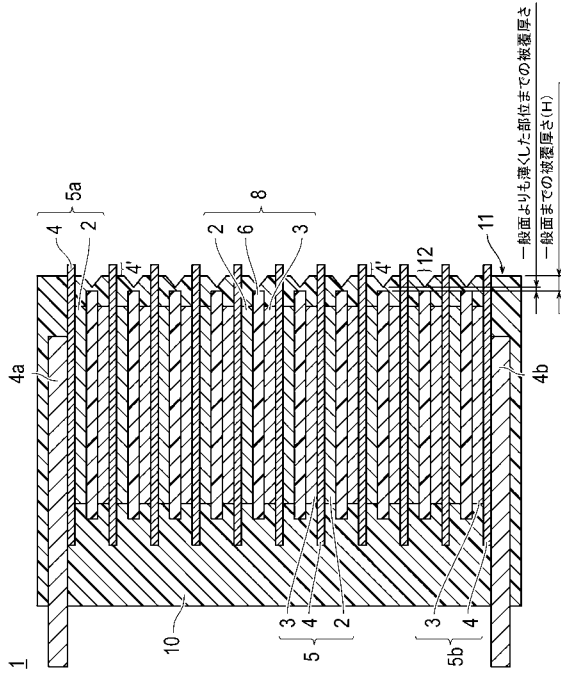
【図3】



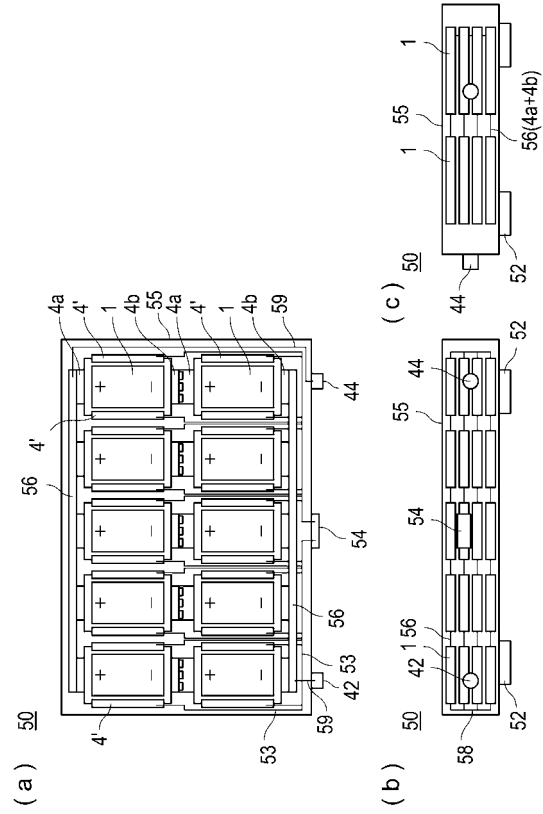
【図4】



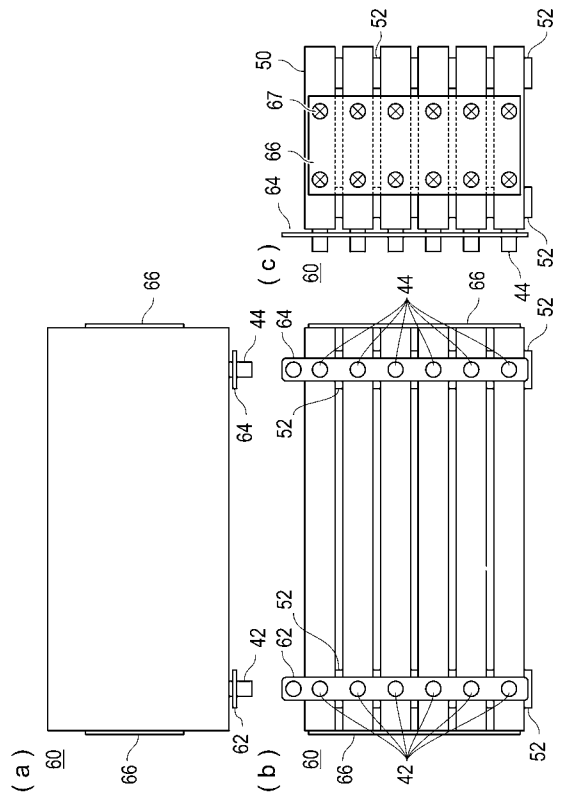
【図5】



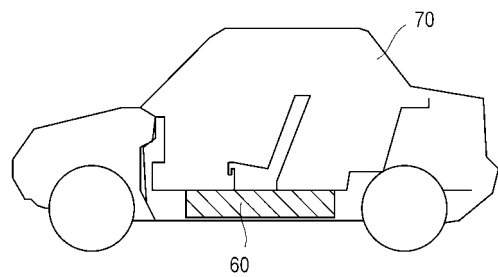
【図6】



【図7】



【図8】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 2/02 (2006.01) H 0 1 M 4/58 1 0 3  
H 0 1 M 2/02 K

(72)発明者 渡邊 恭一  
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  
(72)発明者 根本 好一  
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

審査官 須田 裕一

(56)参考文献 特開2003-162989(JP,A)  
特開2004-87238(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 2/20-2/34  
H01M 2/02