

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4042613号  
(P4042613)

(45) 発行日 平成20年2月6日(2008.2.6)

(24) 登録日 平成19年11月22日(2007.11.22)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M	10/36 (2006.01)	HO 1 M	10/00 1 1 7
HO 1 M	2/10 (2006.01)	HO 1 M	2/10 E
HO 1 M	2/02 (2006.01)	HO 1 M	2/02 M
B 6 O K	1/04 (2006.01)	B 6 O K	1/04 Z
B 6 O L	11/18 (2006.01)	B 6 O L	11/18 A

請求項の数 9 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2003-108771 (P2003-108771)	(73) 特許権者	000003997
(22) 出願日	平成15年4月14日(2003.4.14)		日産自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2004-319156 (P2004-319156A)		神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(43) 公開日	平成16年11月11日(2004.11.11)	(74) 代理人	100072349
審査請求日	平成17年11月24日(2005.11.24)		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】

一つの集電体の一面に正極を設け、他面に負極を設けたバイポーラ電極と、  
前記正極と前記負極の間に挟まれたゲル電解質と、  
前記正極、前記負極、およびゲル電解質によって構成された単電池の周囲を取り囲み前記集電体の間に設けられたシール層と、  
前記ゲル電解質と前記シール層との間に設けられた多孔質材と、  
を有し、  
前記シール層は、前記集電体側に位置するように設けられた第1の樹脂と、  
前記第1の樹脂にはさまれ、非導電性で前記第1の樹脂より融点の高い第2の樹脂と、  
からなり、前記第1の樹脂の融点と第2の樹脂の融点との間の温度で熱融着されていることを特徴とするバイポーラ電池。

【請求項 2】

前記第2の樹脂が前記多孔質材からなり、この第2の樹脂の外側も前記第1の樹脂で覆われていることを特徴とする請求項1記載のバイポーラ電池。

【請求項 3】

前記多孔質材は、発泡ポリスチレン、発泡ポリウレタン、発泡ポリオレフィン、発砲合成ゴム、ポリオレフィン製の織布または不織布、ポリエチレンテレフタレート製の織布または不織布、およびポリアミド製の織布または不織布よりなる群から選択された少なくとも一つの樹脂材料からなることを特徴とする請求項1または2記載のバイポーラ電池。

## 【請求項 4】

前記第 1 の樹脂および第 2 の樹脂は、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリウレタン、熱可塑オレフィンゴム、ポリアミド系合成樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスチレン、シリコンゴムからなる群から選択された前記熱融着の温度をはさむ融点をもつ少なくとも二つの樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載のバイポーラ電池。

## 【請求項 5】

前記第 1 の樹脂は、前記単電池が複数積層されたときに積層中心から外側に向けて融点の高い樹脂を使用していることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一つに記載のバイポーラ電池。

10

## 【請求項 6】

前記正極はリチウムと遷移金属との複合酸化物を有し、前記負極はカーボンまたはリチウムと遷移金属複合酸化物を有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一つに記載のバイポーラ電池。

## 【請求項 7】

一つの集電体の一面に正極を設け、他面に負極を設けたバイポーラ電極を形成し、前記正極と前記負極の間にゲル電解質をはさみこむとともに、前記ゲル電解質の周囲で、かつ前記集電体の間に多孔質材を配置し、さらにその外周に前記集電体側に位置するように設けられた第 1 の樹脂と、前記第 1 の樹脂にはさまれ、非導電性で前記第 1 の樹脂より融点の高い第 2 の樹脂とからなるシール層を配置して前記集電体によりはさみこみ、これらを複数積層した状態で、積層方向の端部にある集電体側から、前記第 1 の樹脂の融点と第 2 の樹脂の融点との間の温度で熱加圧することを特徴とするバイポーラ電池の製造方法。

20

## 【請求項 8】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一つに記載のバイポーラ電池を複数個、並列および/または直列に接続したことを特徴とする組電池。

## 【請求項 9】

請求項 8 記載の組電池を、車輪を駆動するためのモータの電源として用いたことを特徴とする自動車。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

30

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、バイポーラ電池に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

リチウムイオン二次電池は、その中に封入する電解質として、固体電解質を用いたもの、液体電解質を用いたもの、そして高分子ゲル電解質を用いたものがある。

## 【0003】

固体電解質を用いたものは、たとえばポリエチレンオキシドなどの全固体高分子電解質を用いたものである。一方、液体電解質は 100% 電解液を用いたものである。そして、高分子ゲル電解質は、これらの中間とも言うべきもので、たとえばイオン導伝性を有する固体高分子電解質に、通常リチウムイオン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。

40

## 【0004】

この高分子ゲル電解質を用いて単電池を構成し、この単電池を複数積層してバイポーラ電池を製作した場合、各単電池間において電解質が染み出し、他の単電池の電解質と接触して液絡と称する単電池同士の短絡が発生してしまうおそれがある。

## 【0005】

このような短絡を防止するためには、正極および負極とこれらの中にゲル電解質を含ませたセパレータを挟んで構成される電池単位の周囲を絶縁物で覆うようにして集電箔を挟

50

んで積層している。このような構成とすることで、電池単位の周囲が絶縁物で覆われるため各電極間の短絡が防止される（たとえば特許文献1参照）。

【0006】

【特許文献1】

特開平11-204136号公報

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の技術では、単電池の周囲を絶縁物で覆っているため、単電池が完全に密封されてしまうことになる。そうすると、充放電の際に電解質からわずかず気体が発生するため、充放電の繰り返しによってこの気体が蓄積されて、密封状態の単電池の内圧が上昇し、単電池を構成する電解質や集電体などの積層構造に影響を与え電池としての性能低下を引き起こすという問題がある。

10

【0008】

そこで本発明の目的は、高分子ゲル電解質を用いた単電池を複数積層して電池を構成し、各単電池を密封して単電池同士の液絡を防止するとともに、密封したことによる単電池の内圧上昇を抑え、充放電の繰り返しによる電池性能低下を抑えたバイポーラ電池を提供することである。

【0009】

また、本発明の目的は、液絡を防止するとともに、充放電の繰り返しによる電池性能低下を抑えた組電池を提供することである。

20

【0010】

さらに、本発明の目的は、液絡を防止するとともに、充放電の繰り返しによる電池性能低下を抑えた組電池を用いた自動車を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の上記目的は、一つの集電体の一面に正極を設け、他面に負極を設けたバイポーラ電極と、前記正極と前記負極の間に挟まれたゲル電解質と、前記正極、前記負極、およびゲル電解質によって構成された単電池の周囲を取り囲み前記集電体の間に設けられたシール層と、前記ゲル電解質と前記シール層との間に設けられた多孔質材と、を有し、前記シール層は、前記集電体側に位置するように設けられた第1の樹脂と、前記第1の樹脂にはさまれ、非導電性で前記第1の樹脂より融点の高い第2の樹脂と、からなり、前記第1の樹脂の融点と第2の樹脂の融点との間の温度で熱融着されていることを特徴とするバイポーラ電池により達成される。

30

また、本発明は、一つの集電体の一面に正極を設け、他面に負極を設けたバイポーラ電極を形成し、前記正極と前記負極の間にゲル電解質をはさみこむとともに、前記ゲル電解質の周囲で、かつ前記集電体の間に多孔質材を配置し、さらにその外周に前記集電体側に位置するように設けられた第1の樹脂と、前記第1の樹脂にはさまれ、非導電性で前記第1の樹脂より融点の高い第2の樹脂とからなるシール層を配置して前記集電体によりはさみこみ、これらを複数積層した状態で、積層方向の端部にある集電体側から、前記第1の樹脂の融点と第2の樹脂の融点との間の温度で熱加圧することを特徴とするバイポーラ電池の製造方法である。

40

【0012】

また、上記目的は、前記バイポーラ電池を複数個、並列および/または直列に接続したことを特徴とする組電池により達成される。

【0013】

また、上記目的は、前記組電池を、車輪を駆動するためのモータの電源として用いたことを特徴とする自動車により達成される。

【0014】

【発明の効果】

本発明のバイポーラ電池によれば、単電池ごとにシール層によって密封することで液絡を

50

防止し、かつ、シール層によって密封された単電池の内側に多孔質材を設けたので、この多孔質材が充放電の繰り返しによって発生する気体を吸収（または吸着）して、密封したことによる単電池の内圧上昇を抑えることができる。したがって、充放電の繰り返しによる劣化や電池性能の低下を抑えることができる。

【0015】

本発明の組電池によれば、充放電の繰り返しによる電池性能低下を抑えたバイポーラ電池を組電池としたので、組み電池としての耐久性も向上する。

【0016】

本発明の自動車によれば、充放電の繰り返しによる電池性能低下を抑えたバイポーラ電池を用いた組電池をモータ駆動用の電源として用いたので、搭載している電池の耐久性が向上した自動車を提供することができる。

10

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照して本発明の実施の形態を説明する。

【0018】

（第1の実施の形態）

図1は、本発明を適用したバイポーラ電池の構造を説明するための断面図であり、図2は、このバイポーラ電池を構成する単電池の部分拡大断面図である。

【0019】

バイポーラ電池1は、両端部以外の一つの集電体2の両面に正極3と負極4が形成されており、この集電体2の正極3と負極4との間に電解質5をはさんで単電池6を構成し、この単電池6が複数積層された構造を持つ。なお、両端部にある集電体（端部集電体7と称する）は、このバイポーラ電池全体の電極と接続される。

20

【0020】

そして、集電体2をはさんで正極3と負極4を設けた構成をバイポーラ電極という。

【0021】

ここで用いている電解質5は、たとえば、ポリマー骨格中に、数質量%～98質量%程度電解液を保持させたゲル電解質で、特に本実施の形態においては、70質量%以上電解液を保持したゲル電解質を使用することができる。

【0022】

このバイポーラ電池1では、単電池6からの液漏れを防止するために、一つひとつの単電池6の周囲を取り囲み、集電体2および7同士の間には配置されたシール層9を設けている。

30

【0023】

シール層9は、融点が低く熱融着性のある第1の樹脂10と、この第1の樹脂10よりも融点が高く、非導電性の第2の樹脂11よりなる。第1の樹脂10は、集電体2側に配置され、この二つの第1の樹脂10が第2の樹脂11を間にはさみこんだ3層構造としている。

【0024】

シール層9をこのような3層構造とすることで、第1の樹脂10の融点より高く、第2の樹脂11の融点より低い温度で熱加圧することにより集電体2と第2の樹脂11とを第1の樹脂10により熱融着させている。これにより第1の樹脂10が熱融着の際に溶けても第2の樹脂11により集電体同士が短絡するのを防止することができる。

40

【0025】

また、単電池6の一つひとつには、シール層9の内側でこのシール層9と電解質5の間に多孔質材12を設けている。

【0026】

この多孔質材12は、たとえば、発泡ポリスチレン、発泡ポリウレタン、発泡ポリオレフィン、発砲合成ゴムなどの発砲させた樹脂材料、また、ポリオレフィン製や、ポリエチレンテレフタレート製、ポリアミド製などの樹脂繊維からなる織布または不織布などを用い

50

ることができる。

【0027】

この多孔質材12をシール層9の内側に設けることで電解質5から発生した気体を多孔質材12が吸収(または吸着)するため、シール層9によって密閉状態となっている単電池6内の気体発生による圧力上昇を抑えることができる。

【0028】

このバイポーラ電池1の製造は、図3に示すように、集電体2に形成された正極3と負極4がゲル電解質5をはさんで対向するようにして単電池6を構成し、端部集電体7のみ正極3または負極4のみを形成したものをを用いて、各単電池6の周辺部で集電体2および7の間にシール層9とその内側に多孔質材12をはさみ、これらを複数層積層して電池構造体とし、シール部分をプレス13によって加熱しながら加圧することによりシーリングする。

10

【0029】

この熱加圧の温度をたとえば180とすると、第1の樹脂10は180未満の融点を持つ樹脂部材が好ましく、具体的には、たとえば、ポリプロピレン(PP:融点160~170)、ポリエチレン(PE:融点(直鎖状低密度のもので)130程度)、ポリウレタン(融点:105、または130)などの汎用プラスチックや熱可塑オレフィンゴムなどを使用することができる。一方、第2の樹脂11としては、180度以上の融点を持つ導電性のない樹脂で、第1の樹脂10と熱融着させることのできるものであればよく、たとえば、ポリアミド系合成樹脂(ナイロン6(ナイロンは登録商標、以下同じ)(融点225)、ナイロン66(融点267)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE:融点320)、ポリフッ化ビニリデン(融点210)、ポリスチレン(融点230)など、また、シリコンゴム(250で使用可能)などを使用することができる。

20

【0030】

なお、これらのほかにも様々な樹脂材料を用いることができ、第1の樹脂10の融点より高い融点を持つ第2の樹脂11を選択して、それらの間の温度で熱加圧により融着するとよい。

【0031】

このシール層9以外の電池を構成する部材は、一般的なりチウムイオン二次電池に用いられているものと同じでよい(詳細後述)。

30

【0032】

(第2の実施の形態)

図4は、本発明を適用したバイポーラ電池を構成する単電池の部分拡大断面図である。

【0033】

本第2の実施の形態におけるバイポーラ電池1は、単電池端部におけるシール層の構造が異なるのみでその他の構成は前述した第1の実施の形態と同様である。

【0034】

すなわち、このバイポーラ電池は、一つの集電体2の両面に正極3と負極4が形成されており、この集電体2の正極3と負極4との間に電解質5をはさんで単電池6を構成し、この単電池6が複数積層された構造を持つ。なお、両端部にある集電体は、このバイポーラ電池全体の電極と接続される。

40

【0035】

そして、単電池6端部には、集電体2および7同士の間配置されたシール層19を設けている。

【0036】

このシール層19は、融点が低く熱融着性のある第1の樹脂10と、この第1の樹脂14よりも融点が高く、非導電性で、かつ、多孔質材である第2の樹脂15よりなる。第1の樹脂14は、図示上下の集電体2側か側方に引き出されて、第2の樹脂15の外側を覆うようにして熱封止されている。

50

## 【 0 0 3 7 】

したがって、シール層 1 9 は、単電池の端部においては第 1 の樹脂 1 4 が第 2 の樹脂 1 5 を間にはさみこんだ 3 層構造となり、かつ、周辺部では第 1 の樹脂 1 0 が第 2 の樹脂 1 5 の外側を覆う構造となっている。

## 【 0 0 3 8 】

シール層 1 9 をこのような構造とすることで、第 1 の樹脂 1 4 が熱融着の際に溶けても第 2 の樹脂 1 5 により集電体同士が短絡するのを防止することができる。

## 【 0 0 3 9 】

また、第 2 の樹脂 1 5 を多孔質材としたことで、単電池ごとに密封した場合でも電解質 5 から発生した気体を多孔質材である第 2 の樹脂 1 1 が吸収（または吸着）して密閉状態となっている単電池内の気体による圧力上昇を抑えることができる。

10

## 【 0 0 4 0 】

そして、第 1 の樹脂 1 4 が第 2 の樹脂 1 5 を覆うことで、多孔質材である第 2 の樹脂 1 5 をとしての液漏れを防止し、単電池同士の液絡を防止する。

## 【 0 0 4 1 】

第 1 の樹脂 1 4 は、素材としては前述した第 1 の実施の形態と同様でよい。一方、第 2 の樹脂は、前述した第 1 の実施の形態と同様に第 1 の樹脂 1 4 よりその融点が高く、かつ、多孔質のものを用いることになる。このよう素材としては、たとえば、熱融着温度を前述した第 1 の実施の形態と同じように 1 8 0 とすると、ポリアミド系合成樹脂（ナイロン 6（ナイロンは登録商標、以下同じ）（融点 2 2 5 ）、ナイロン 6 6（融点 2 6 7 ）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE：融点 3 2 0 ）、ポリフッ化ビニリデン（融点 2 1 0 ）、ポリスチレン（融点 2 3 0 ）などの織布または不織布、発砲させたシリコーンゴム（2 5 0 で使用可能）などを使用することができる。

20

## 【 0 0 4 2 】

なお、これらのほかにも様々な樹脂材料を用いることができ、第 1 の樹脂 1 4 の融点より高い融点を持ち、かつ多孔質である第 2 の樹脂 1 5 を選択して、それらの間の温度で熱加圧により融着するとよい。

## 【 0 0 4 3 】

このような本第 2 の実施の形態におけるバイポーラ電池の製造は、前述した第 1 の実施の形態とほぼ同様であり、集電体 2 に形成された正極 3 と負極 4 がゲル電解質 5 をはさんで対向するようにして単電池 6 を構成し、端部集電体 7 のみ正極 3 または負極 4 のみを形成したものをを用いて、各単電池 6 の周辺部で集電体 2 および 7 の間にシール層 1 9 となるように、第 1 の樹脂 1 4 の間に多孔質な第 2 の樹脂 1 5 を挟んで、これらを複数層積層して電池構造体とする。このとき、第 1 の樹脂 1 4 の外側端部が第 2 の樹脂 1 5 よりも長くなるようにする。そして、シール部分をプレスによって加熱しながら加圧することにより全体のシーリングを行い、さらに、単電池ごとに第 1 の樹脂 1 4 の外側端部 1 4 a を加熱融着して封止する。

30

## 【 0 0 4 4 】

以下に、第 1 の実施の形態および第 2 の実施の形態に示したバイポーラ電池に使用することのできる集電体、正極、負極、ゲル電解質、および電池ケースなどについて説明する。

40

## 【 0 0 4 5 】

## 〔集電体〕

集電体は、製法上、スプレーコートなどの薄膜製造技術により、いかなる形状を有するものにも製膜積層して形成し得る必要上、たとえば、アルミニウム、銅、チタン、ニッケル、ステンレス鋼（SUS）、これらの合金などの金属粉末を主成分として、これにバインダー（樹脂）、溶剤を含む集電体金属ペーストを加熱して成形してなるものであり、上記金属粉末およびバインダーにより形成されてなるものである。また、これら金属粉末を 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を混合して用いてもよいし、さらに、製法上の特徴を生かして金属粉末の種類異なるものを多層に積層したものであってもよい。

## 【 0 0 4 6 】

50

上記バインダーとしては、特に制限されるべきものではなく、たとえば、エポキシ樹脂など、従来公知の樹脂バインダー材料を用いることができるほか、導電性高分子材料を用いても良い。

【0047】

集電体の厚さは、特に限定されないが、通常は1～100 μm程度である。

【0048】

[正極(正極活物質層)]

正極は、正極活物質を含む。この他にも、イオン伝導性を高めるために電解質、リチウム塩、導電助剤などが含まれ得る。特に、正極または負極の少なくとも一方に電解質、好ましくは固体高分子電解質が含まれていることが望ましいが、バイポーラ電池の電池特性をより向上させるためには、双方に含まれることが好適である。

10

【0049】

上記正極活物質としては、溶液系のリチウムイオン電池でも使用される、遷移金属とリチウムとの複合酸化物を使用できる。具体的には、 $\text{LiCoO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Co}$ 系複合酸化物、 $\text{LiNiO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Ni}$ 系複合酸化物、スピネル $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などの $\text{Li} \cdot \text{Mn}$ 系複合酸化物、 $\text{LiFeO}_2$ などの $\text{Li} \cdot \text{Fe}$ 系複合酸化物などが挙げられる。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； $\text{PbO}_2$ 、 $\text{AgO}$ 、 $\text{NiOH}$ などが挙げられる。

【0050】

20

正極活物質の粒径は、製法上、正極材料をペースト化してスプレーコートなどにより製膜し得るものであればよいが、さらにバイポーラ電池の電極抵抗を低減するために、電解質が固体でない溶液タイプのリチウムイオン電池で用いられる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、正極活物質の平均粒径が10～0.1 μmであるとよい。

【0051】

上記正極に含まれる電解質としては、固体高分子電解質、高分子ゲル電解質、およびこれらを積層したものなどが利用できる。すなわち、正極を多層構造とすることもでき、集電体側と電解質側とで、正極を構成する電解質の種類や活物質の種類や粒径、さらにはこれらの配合比を変えた層を形成することもできる。好ましくは、高分子ゲル電解質を構成するポリマーと電解液との比率(質量比)が、20:80～98:2とする、比較的電解液の比率が小さい範囲である。

30

【0052】

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、通常リチウムイオン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。

【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、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、たとえば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 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。

40

50

## 【 0 0 5 4 】

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、たとえば、ポリフッ化ビニリデン ( P V D F )、ポリビニルクロライド ( P V C )、ポリアクリロニトリル ( P A N )、ポリメチルメタクリレート ( P M M A ) 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。なお、P A N、P M M A 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。

## 【 0 0 5 5 】

上記リチウム塩としては、たとえば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiTaF}_6$ 、 $\text{LiAlCl}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$  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を使用できる。ただし、これらに限られるわけではない。

10

## 【 0 0 5 6 】

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、グラファイト等が挙げられる。ただし、これらに限られるわけではない。

## 【 0 0 5 7 】

正極における、正極活物質、電解質 ( 好ましくは固体高分子電解質 )、リチウム塩、導電助剤の配合量は、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。たとえば、正極内における電解質、特に固体高分子電解質の配合量が少なすぎると、活物質層内でのイオン伝導抵抗やイオン拡散抵抗が大きくなり、電池性能が低下してしまう。一方、正極内における電解質、特に固体高分子電解質の配合量が多すぎると、電池のエネルギー密度が低下してしまう。したがって、これらの要因を考慮して、目的に合致した固体高分子電解質量を決定する。

20

## 【 0 0 5 8 】

正極の厚さは、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。一般的な正極活物質層の厚さは  $10 \sim 500 \mu\text{m}$  程度である。

## 【 0 0 5 9 】

## [ 負極 ( 負極活物質層 ) ]

負極は、負極活物質を含む。この他にも、イオン伝導性を高めるために電解質、リチウム塩や導電助剤などが含まれ得る。負極活物質の種類以外は、基本的に「正極」の項で記載した内容と同様であるため、ここでは説明を省略する。

30

## 【 0 0 6 0 】

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。たとえば、金属酸化物、リチウム - 金属複合酸化物金属、カーボンなどが好ましい。より好ましくは、カーボン、遷移金属酸化物、リチウム - 遷移金属複合酸化物である。さらに好ましくは、チタン酸化物、リチウム - チタン複合酸化物、カーボンである。これらは 1 種単独で用いてもよいし、2 種以上を併用してもよい。

## 【 0 0 6 1 】

## [ 電解質 ]

電解質としては、高分子ゲル電解質である。この電解質は多層構造とすることもでき、正極側と負極側とで、電解質の種類や成分配合比を変えた層を形成することもできる。高分子ゲル電解質を用いる場合、該高分子ゲル電解質を構成するポリマーと電解液との比率 ( 質量比 ) が、 $20 : 80 \sim 2 : 98$  と比較的電解液の比率が大きい範囲である。

40

## 【 0 0 6 2 】

このような高分子ゲル電解質としては、イオン導伝性を有する固体高分子電解質に、通常リチウムイオン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。これらについては、[ 正極 ] に含まれる電解質の 1 種として説明した高分子ゲル電解

50



質と同様であるため、ここでの説明は省略する。

【 0 0 6 3 】

これら固体高分子電解質もしくは高分子ゲル電解質は、電池を構成する高分子電解質のほか、上記したように正極および/または負極にも含まれ得るが、電池を構成する高分子電解質、正極、負極によって異なる高分子電解質を用いてもよいし、同一の高分子電解質を使用してもよいし、層によって異なる高分子電解質を用いてもよい。

【 0 0 6 4 】

電池を構成する電解質の厚さは、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。一般的な固体高分子電解質層の厚さは10～100 μm程度である。ただし、電解質の形状は、製法上の特徴を生かして、電極（正極または負極）の上面ならびに側面外周部も被覆するように形成することも容易であり、機能、性能面からも部位によらず常にほぼ一定の厚さにする必要はない。

10

【 0 0 6 5 】

[ 電池外装材（電池ケース） ]

バイポーラ電池は、外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、使用する際の外部からの衝撃、環境劣化を防止するために、バイポーラ電池本体である型板を含めた電池積層体全体を電池外装材ないし電池ケース（図示せず）に収容するとよい。

【 0 0 6 6 】

軽量化の観点からは、アルミニウム、ステンレス、ニッケル、銅などの金属（合金を含む）をポリプロピレンフィルム等の絶縁体で被覆した高分子-金属複合ラミネートフィルムやアルミラミネートパックなど、従来公知の電池外装材を用いて、その周辺部の一部または全部を熱融着にて接合することにより、電池積層体を収納し密封した構成とするのが好ましい。

20

【 0 0 6 7 】

この場合、上記正極および負極リードは、上記熱融着部に挟まれて上記電池外装材の外部に露出される構造とすればよい。また、熱伝導性に優れた高分子-金属複合ラミネートフィルムやアルミラミネートパックなどを用いることが、自動車の熱源から効率よく熱を伝え、電池内部を電池動作温度まですばやく加熱することができる点で好ましい。

【 0 0 6 8 】

[ 正極および負極端子板 ]

正極および負極端子板は、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、製膜により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支持するだけの強度を持たせることが望ましい。さらに、端子部での内部抵抗を抑える観点から、正極および負極端子板の厚さは、通常0.1～2 mm程度が望ましいといえる。

30

【 0 0 6 9 】

正極および負極端子板の材質は、通常リチウムイオン電池で用いられる材質を用いることができる。たとえば、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。耐蝕性、作り易さ、経済性などの観点からは、アルミニウムを用いることが好ましい。

40

【 0 0 7 0 】

正極端子板と負極端子板との材質は、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端子板は、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。

【 0 0 7 1 】

正極および負極端子板の形状は、型板と兼用する場合には、自動車の熱源外面等をトレースした形状に、また、型板と対極する位置に設けられる端子板では、該端子板を設置する集電体外面をトレースした形状であればよく、プレス成形等によりトレースして形成すればよい。なお、型板と対極する位置に設けられる端子板では、集電体と同様にスプレーコ

50

ートにより形成してもよい。

【0072】

[正極および負極リード]

正極および負極リードに関しては、通常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、自動車の熱源との距離がないことから、これらに接触して漏電したりして自動車部品（特に電子機器）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。

【0073】

図5は、前述した第1および第2の実施の形態によるバイポーラ電池1をアルミラミネートパックにより電池20として構成した場合の外観を示す図面である。この電池20は、バイポーラ電池1の端部集電体7に上記の正極および負極端子板を設け、さらにリードを取り付けて、電極23および24としている。

10

【0074】

(実験例)

上述した第1および第2の実施の形態と同様にしてバイポーラ電池を製作し、単電池同士の液絡の評価を行った。

【0075】

[耐久性評価]

上述した実施の形態と同様にしてバイポーラ電池1を製作し、充放電の繰り返しによる耐久試験評価を行った。

20

【0076】

サンプル作製

(共通材料)

実施例として実際に作製したバイポーラ電池1は、下記の通りである。

【0077】

集電体2は、ステンレス(SUS)箔を使用し、端部集電体7には正極3または負極4を形成し、集電体2には正極3および負極4を形成した。

【0078】

正極3は、正極活物質として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ を85質量%用いて、これに導電助剤としてアセチレンブラック5質量%、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)10質量%、スラリー粘度調整溶媒としてN-メチル-2-ピロリドン(NMP)を混合して正極スラリーを作製し、これを正極活物質として、集電体であるステンレス箔(厚さ $20\mu\text{m}$ )の片面に塗布し、乾燥させて正極3としている。

30

【0079】

負極4は、負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を85質量%用いて、導電助剤としてアセチレンブラック5質量%、バインダーとしてPVDF10質量%、粘度調整溶媒としてNMPを混合して負極スラリーを作製し、この負極スラリーを正極3塗布後のステンレス箔の反対面に塗布し、乾燥させて負極4としている。

【0080】

これにより集電体2であるステンレス箔の両面に正極と負極がそれぞれ形成されたバイポーラ電極できあがる。

40

【0081】

電解質5は、イオン伝導性高分子マトリックスの前駆体である平均分子量7500~9000のモノマー溶液(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)5質量%、電解液としてEC+DMC(1:3)95質量%、 $1.0\text{M LiBF}_4$ 、重合開始剤(BDK)からなるプレゲル溶液を浸漬させて、石英ガラス基板に挟み込み紫外線を15分照射して前駆体を架橋させて、ゲルポリマー電解質層としたものである。

【0082】

(実施例1(第1の実施の形態に相当))

50

上記バイポーラ電極の負極上に電解質保持不織布をのせ、その周りに3層構造のシール層9を配設し、さらに電解質保持不織布とシール層の間に多孔質部材12としてPP製の不織布を配設して、これらを5層積層したのちにシール層部分を上下から熱と圧力をかけ融着し各層をシールした。シール層9は、第1の樹脂10として融点94の変性PPを用い、第2の樹脂11として融点200のナイロン系樹脂を用いた。

【0083】

これらの積層体をラミネートパックで封止し、バイポーラ電池を形成した。

【0084】

(実施例2(第2の実施の形態に相当))

上記バイポーラ電極の負極上に電解質保持不織布をのせ、その周りに第1の樹脂14に変性PPを用い、多孔質な第2の樹脂15にPET製の不織布を用いて、外側が変性PPに覆われている3層構造のシール層19とした。これらを積層し、5層積層したのちにシール部を上下から熱と圧力をかけ融着し各層をシールした。

10

【0085】

これらの積層体をラミネートパックで封止し、バイポーラ電池を形成した。

【0086】

(比較例1)

上記バイポーラ電極の負極上に電解質保持不織布をのせ、その周りに3層構造のシール層9を設けた。シール層9は、第1の樹脂10として融点94の変性PPを用い、第2の樹脂11として融点200のナイロン系樹脂を用いた。

20

【0087】

そして、これを5層積層した後、積層体をラミネートパックで封止し、バイポーラ電池を形成した。

【0088】

<充放電サイクル評価>

実施例1、実施例2、および比較例1のそれぞれのバイポーラ電池を5個ずつ作製し、それぞれのバイポーラ電池で充放電サイクル試験を行った。

【0089】

充放電サイクル試験は0.5Cの電流で13.5Vまで定電流充電(CC)し、その後定電圧で充電(CV)し、あわせて5時間充電した後、0.5Cの電流で7.5Vまで放電を行い、このサイクルを一サイクルとして、このサイクルを60で100サイクル行った。

30

【0090】

(評価結果)

バイポーラ電池の見た目は実施例1および実施例2ともに、充放電サイクル前と後で変化がなかった。

【0091】

一方、比較例1は多少膨らんでいた。この膨らみは100回の充放電サイクルにより発生した気体によりない圧が上昇したためと考えられる。

【0092】

40

また、初期の放電容量を100%として100サイクル後の放電容量を示すと表1のような結果となった。したがって、実施例1および2のほうがガスの発生分を多孔質材の空孔の部分が吸収(または吸着)したため容量維持率が向上したものである。

【0093】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1
100サイクル目の容量維持率	72%	75%	42%

【0094】

<液絡評価>

(比較例2)

シール層9を持たない、上記実施例1と同様構造のバイポーラ電池を形成した。

10

【0095】

液絡の評価は、実施例1および比較例2のバイポーラ電池1の充放電サイクル試験を行うことにより評価した。充放電のサイクルは、0.5Cの電流で充電をし、0.5Cの電流で放電を行い、これを1サイクルとした。

【0096】

(評価結果)

実施例1のバイポーラ電池1では、50回をこえる充放電でも電極間の液絡(短絡)は認められなかった。

【0097】

一方、比較例2のバイポーラ電池1では、初回の充電を行っている途中に、電解液が単電池層外に染み出し、他の単電池層の電解質5と接触して液絡が起こり、電池電圧が著しく低下した。

20

【0098】

この評価結果から、単電池6ごとにシール層9を設けることで、単電池同士の液絡をも、確実に防止できることがわかる。

【0099】

<接着力試験>

(サンプル作製)

シール層9は、第1の樹脂10として融点が、それぞれ102の変性PP、94の変性PP、88の変性PPを用い、第2の樹脂11として融点200のナイロン系樹脂を用いて、二つのサンプルAおよびBを製作した。

30

【0100】

サンプルAは、図6Aに示すように、第1の樹脂10として融点が102の変性PPでナイロン(融点200)をはさんだものを両端に配置して、順に94の変性PPを用いたもの、88の変性PPを用いたものと中心に行くほど融点の低い樹脂を用いるように作製した。

【0101】

サンプルBは、図6Bに示すように、第1の樹脂10として融点が102の変性PPのみを用いて作製した(樹脂はすべて重合度の異なるPPである変性PPを用いました。)

。

40

【0102】

(接着力強度評価)

以上で作製したサンプルを上から引っ張るT剥離強度実験を行った。

【0103】

試験方法は、常温(25)で引張速度200mm/min(剥離強度実験の条件)によるT剥離強度測定である。

【0104】

サンプルAでは、図7Aに示すように、54N/25mmまで接着が維持された。一方、サンプルBでは、図7Bに示すように、35N/25mmで中心部からはがれてしまった。

。

50

## 【0105】

この試験を20回行ったところサンプルBは必ず中心部ではがれてしまう。一方、サンプルAでは、54N/25mm以上の力を掛けた場合、はがれる個所はランダムであった。

## 【0106】

これらのことから、各シール層9で、中心部から外側に向けて融点が高い第1の樹脂10を使用することで、積層した複数のステンレス箔を均等に接着できるものと考えられる。

## 【0107】

以上のように本発明を適用した第1および第2の実施の形態、ならびに実験例によれば、複数の単電池6を積層した電池において、単電池6ごとにシール層9または19を設けることで単電池同士の液絡を防止し、なおかつ、充放電の繰り返しによって発生する気体による内圧上昇をも抑えて、耐久性と信頼性の高い電池を提供することが可能となる。

10

## 【0108】

(第3の実施の形態)

第3の実施の形態は、上述した第1または2の実施の形態による電池を複数個接続した組電池である。

## 【0109】

図8は、第3の実施の形態による組電池の斜視図であり、図9は、内部構成を上方から見た図面である。

## 【0110】

図示するようにこの組電池50は、上述した第1の実施の形態によるバイポーラ電池1をラミネートパックによりパッケージした電池20(図4参照)複数個直接に接続したものをさらに並列に接続したものである。電池20同士は、導電バー53により各電池の電極23および24が接続されている。この組電池50には電極ターミナル51および52が、この組電池50の電極として組電池50の一側面に設けられている。

20

## 【0111】

この組電池においては、電池20を直接に接続しさらに並列に接続する際の接続方法として、超音波溶接、熱溶接、レーザー溶接、リベット、かしめ、電子ビームなどを用いることができる。このような接続方法をとることで、長期的信頼性のある組電池を製造することができる。

## 【0112】

本第2の実施の形態による組電池によれば、前述した第1の実施の形態による電池を用いて組電池化することで、高容量、高出力と得ることができ、しかも一つひとつの電池の信頼性が高いため、組電池としての長期的信頼性を向上させることができる。

30

## 【0113】

なお、組電池としての電池20の接続は、電池20を複数個すべて並列に接続してもよいし、また、電池20を複数個すべて直列に接続してもよい。

## 【0114】

(第4の実施の形態)

第4の実施の形態は、上述した第2の実施の形態による組電池を複数個接続した組電池モジュールである。

40

## 【0115】

図10は、第2の実施の形態による組電池モジュールの斜視図である。

## 【0116】

この組電池モジュール60は、前述した第2の実施の形態による組電池50を複数個積層し、各組電池50の電極ターミナル51、52を導電バー61および62によって接続し、モジュール化したものである。

## 【0117】

このように、組電池50をモジュール化することによって、電池制御を容易にし、たとえば電気自動車やハイブリッド自動車などの車搭用として最適な組電池モジュールとなる。そして、この組電池モジュール60は、上述した組電池を用いたものであるから長期的信

50

頼性の高いものとなる。

【0118】

なお、このような組電池モジュールも組電池の1種である。

【0119】

(第5の実施の形態)

第5の実施の形態は、上述した第3の実施の形態による組電池モジュールを搭載し、モータの電源として使用してなる自動車である。組電池モジュールをモータ用電源として用いる自動車としては、たとえば電気自動車、ハイブリッド自動車など、車輪をモータによって駆動している自動車である。

【0120】

参考までに、図11に、組電池モジュール60を搭載する自動車100の概略図を示す。自動車に搭載される組電池モジュール60は、上記説明した特性を有する。このため、組電池モジュール60を搭載してなる自動車は高い耐久性を有し、長期間に渡って使用した後であっても十分な出力を提供しうる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明を適用した第1の実施の形態による高分子ゲル電解質電池(バイポーラ電池)の構造を説明するための断面図である。

【図2】 バイポーラ電池を構成する単電池の部分拡大断面図である。

【図3】 バイポーラ電池の製造方法を説明するための図面である。

【図4】 本発明を適用した第2の実施の形態のバイポーラ電池を構成する単電池の部分拡大断面図である。

【図5】 上記バイポーラ電池をラミネートパックにした電池の外観を示す斜視図である。

【図6】 接着力試験に使用したシール層の構造を説明するための図面である。

【図7】 接着力試験の結果を説明するための図面である。

【図8】 本発明を適用した第2の実施の形態による組電池の斜視図である。

【図9】 上記組電池の内部構成を上方から見た図面である。

【図10】 本発明を適用した第3の実施の形態による組電池モジュールの斜視図である。

【図11】 本発明を適用した第4の実施の形態における組電池モジュールを設けた自動車の図面である。

【符号の説明】

1 バイポーラ電池

2 集電体

3 正極

4 負極

5 電解質

6 単電池

7 端部集電体

9 シール層

12 多孔質材

10、14 第1の樹脂

11、15 第2の樹脂

50 組電池、

60 組電池モジュール

100 自動車

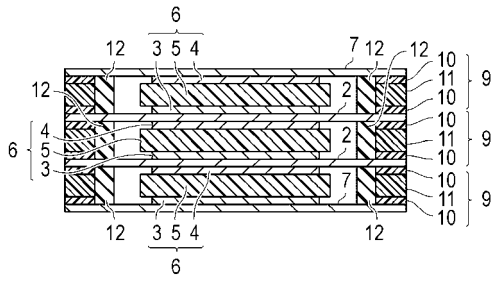
10

20

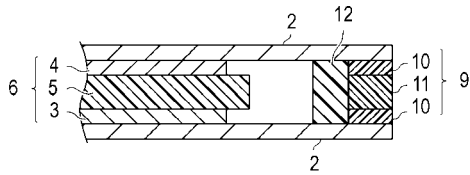
30

40

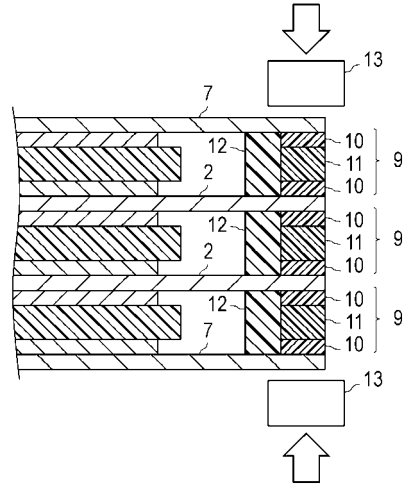
【図1】



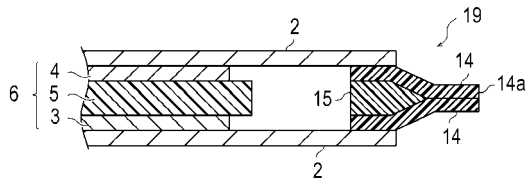
【図2】



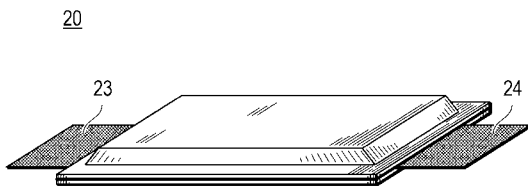
【図3】



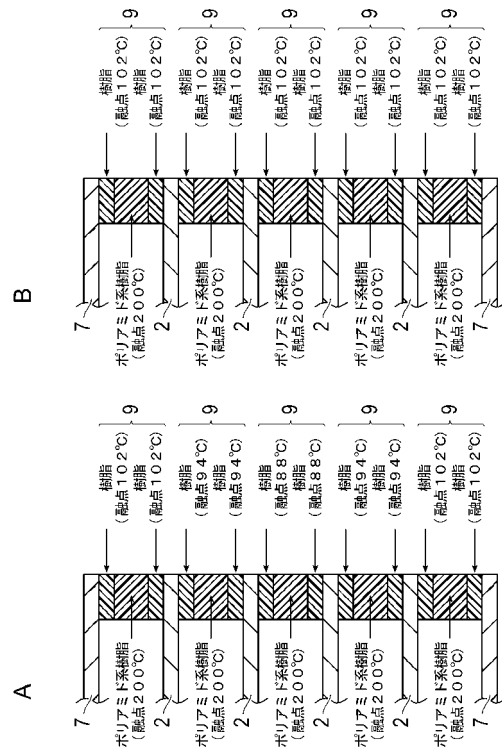
【図4】



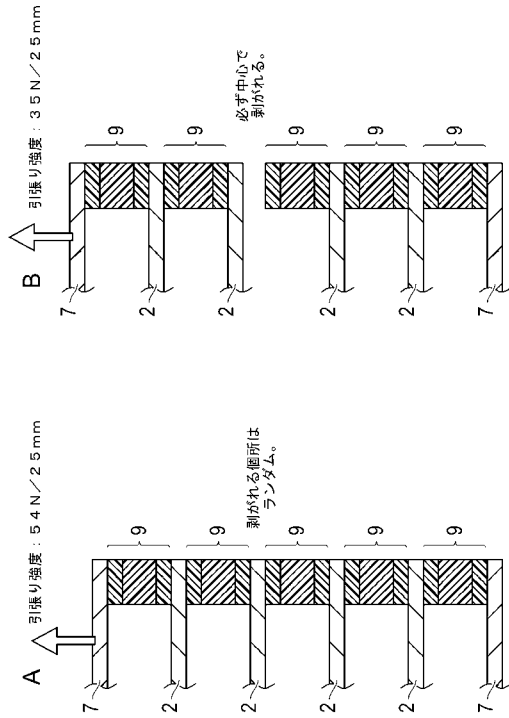
【図5】



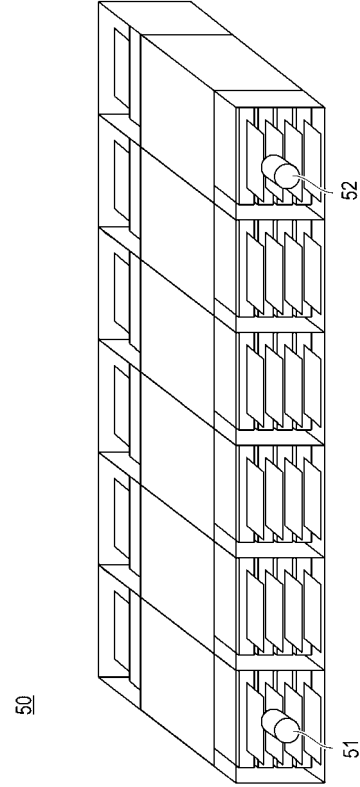
【図6】



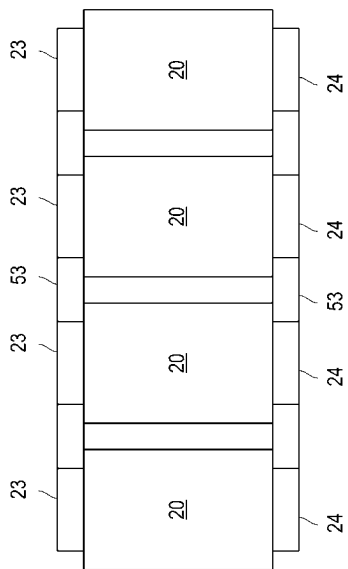
【 図 7 】



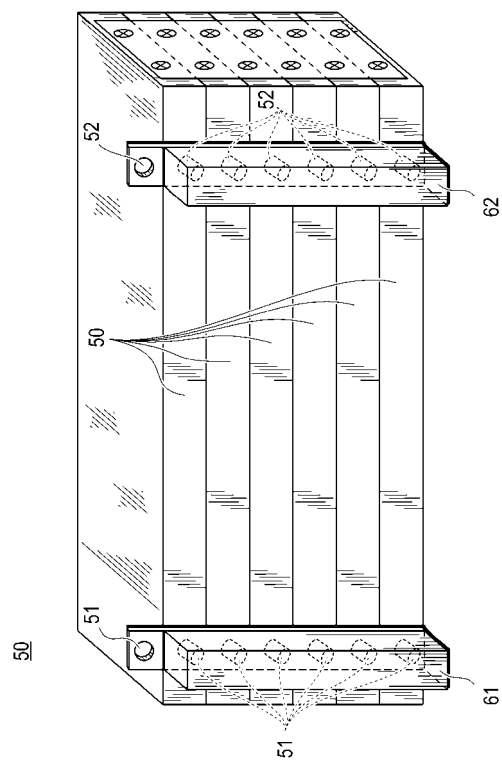
【 図 8 】



【 図 9 】

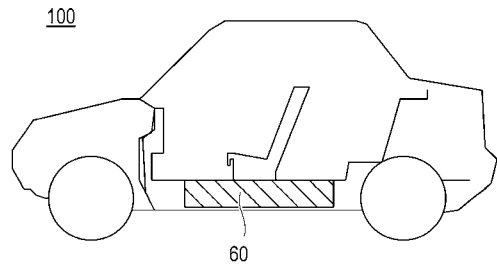


【 図 10 】





【 1 1】



---

フロントページの続き

- (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 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 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 新居田 知生

- (56)参考文献 特開平09-232003(JP,A)  
特開2001-155790(JP,A)  
特開平06-267593(JP,A)  
特開平06-349519(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

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