

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5216292号
(P5216292)

(45) 発行日 平成25年6月19日(2013.6.19)

(24) 登録日 平成25年3月8日(2013.3.8)

(51) Int. Cl. F I
 HO 1 G 11/00 (2013.01) HO 1 G 9/00 3 O 1 Z
 HO 1 G 11/22 (2013.01) HO 1 G 9/00 3 O 1 A

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2007-254077 (P2007-254077)	(73) 特許権者	000237721
(22) 出願日	平成19年9月28日 (2007.9.28)		F D K 株式会社
(65) 公開番号	特開2009-88131 (P2009-88131A)		東京都港区新橋5丁目36番11号
(43) 公開日	平成21年4月23日 (2009.4.23)	(74) 代理人	110000176
審査請求日	平成22年8月20日 (2010.8.20)		一色国際特許業務法人
		(72) 発明者	鈴木 靖生
			東京都港区新橋5丁目36番11号 F D K 株式会社内
		審査官	小池 秀介

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アニオンの吸蔵・放出が可能な正極材がシート状の正極集電体上に添着された正極と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極材がシート状の負極集電体上に添着された負極とが、間にセパレータを介在させながら交互に上下方向に積層されてなる積層電極体と、リチウム塩を含んだ非水電解液と、上記負極集電体と導電接続されて前記リチウムイオンを前記負極にあらかじめ吸蔵させておくための金属リチウムと、上記積層電極体が上記非水電解液とともに密閉収容される軟包装体の素子容器とを備えた蓄電素子において、

上記負極集電体と導電接続された金属リチウムが上記積層電極体の左右両側の積層端面に対面して配置され、

上記積層電極体および上記金属リチウムが、下方を底面として上方が開口する箱形の保形治具内に上記非水電解液とともに収容されているとともに、上記積層電極体が、上記保形治具の上記開口を覆う蓋体の下面によって積層方向に上方から押圧され、

上記保形治具の内壁には、上記積層電極体の積層端面に向けて突出する突起が形成されているとともに、上記金属リチウムが上記突起の非形成部分にて上記積層端面に対面するように配置されていることで、当該金属リチウムが上記非水電解液によって溶解した後も、上記積層電極体が上記突起によって定位置に保持され、

上記保形治具および上記蓋体が上記素子容器内に密閉収容されている、
 ことを特徴とする蓄電素子。

【請求項2】

請求項 1 において、上記積層電極体は、上記蓋体で覆われた状態の保形治具内において、上記金属リチウムが配置されていない側の端面と当該保形治具の内壁面との間に上記非水電解液が充填されて、当該非水電解液が当該積層電極体に含浸させる量よりも多く上記保形治具内に収容されていることを特徴とする蓄電素子。

【請求項 3】

請求項 1 または 2 において、上記積層電極体の各負極集電体並びに上記セパレータが上記保形治具側面に配置されたりチウム金属に接触していることを特徴とする蓄電素子。

【請求項 4】

請求項 3 において、上記各正極集電体から引き出されるリード端子は正極端子と接続され、上記各負極集電体から引き出されるリード端子は負極端子と接続され、上記保形治具と上記蓋体の合わせ目形状に合わせて上記正極端子および上記負極端子が形成されたことを特徴とする蓄電素子。

10

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかにおいて、上記蓋体と上記保形治具とを押さえつけた状態に保持する固定具を備えたことを特徴とする蓄電素子。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかにおいて、上記保形治具の内部空間を仕切る隔離壁が設けられ、上記隔離壁によって仕切られた各領域に、上記積層電極体、当該積層電極体の積層端面に配置された上記金属リチウム、上記非水電解液がそれぞれ収容され、上記各積層電極体の各正極同士がそれぞれ接続され、各負極同士がそれぞれ接続されたことを特徴とする蓄電素子。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、蓄電素子に関し、とくに、アニオンの吸蔵・放出が可能な正極とリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極とが間にセパレータを介在させながら交互に積層された積層電極体を用いるものに適用して有効である。

【背景技術】

【0002】

近年、たとえば風力発電や太陽電池等における負荷平準化、瞬低・停電対策、自動車等におけるエネルギー回生等のために、比較的大きな電気エネルギーの急速充放電が可能な蓄電素子が求められるようになってきた。

30

【0003】

このための蓄電素子として、従来は、リチウムイオン二次電池、ニッケル水素二次電池、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム電池などの化学反応を利用する二次電池が使用されてきた。しかし、これらの二次電池は、充放電の繰り返しによる特性の劣化が早く、充放電サイクル数（寿命）に制限があった。また、充電所要時間が長く、上記エネルギー回生などで要求されるような急速充電は無理であった。

【0004】

充放電特性に注目するならば、上記二次電池よりも、電気二重層キャパシタが適している。電気二重層キャパシタは、電極に形成されるイオンの物理吸着層（電気二重層）に電荷を蓄えるものであって、原理的に電気化学反応を使用しないため、無保守、長寿命であるとともに、充放電への応答が速く、急速充放電が可能である。しかし、電気二重層キャパシタは、キャパシタとしては非常に大きな容量（静電容量）を持つことができるが、充放電可能な電気容量はリチウムイオン二次電池等に比べてかなり見劣りする。つまり、エネルギー密度が低いという弱点があった。

40

【0005】

この電気二重層キャパシタのエネルギー密度を向上させる手法としては、セル電圧を高めることが有効である。キャパシタの蓄電エネルギーは充電電圧の二乗に比例するので、セル電圧を高めることはエネルギー密度の向上に大きく寄与することができる。

50

電気二重層キャパシタのセル電圧を高める手段としては、負極にリチウムイオンをあらかじめ吸蔵（リチウムプレドープ）させた電極材を用いる。この電極材の主材料としては、例えば炭素材料が検討されている。

【0006】

負極にリチウムイオンを予備吸蔵させることにより、負極の電位をより低い電位にすることができるため、セル電圧を高めることができる。この高いセル電圧が得られるようにするためには、上記予備吸蔵を確実に行う必要がある。

負極にリチウムイオンを予備吸蔵させて充放電使用する蓄電素子として、例えばシート状の正極とシート状の負極とが間にセパレータを介して交互に積層された積層電極体を使用し、正極および負極の各積層面に対向して金属リチウムが配置されたものが知られている（例えば特許文献1参照）。

10

【0007】

図7は、従来の蓄電素子に收容される積層電極体200の構成の一例を示す。

図7に示す積層電極体200は、シート状に形成された正極21と負極23が、間にセパレータ22を挟みながら積層されたものであり、その下部に金属リチウム42が配置されている。

【0008】

シート状の正極21は、アニオンの吸蔵・放出が可能な正極材211をシート状の正極集電体212に塗布等の方法で層状に添着することにより作製される。同様にシート状の負極23は、電解質カチオンであるリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極材231をシート状の負極集電体232に塗布等の方法で層状に添着することにより作製される。正極集電体212、負極集電体232には、それぞれ表裏面を貫通する孔（以下貫通孔と記す）が分布形成されている。

20

【0009】

金属リチウム42は、導電支持体40上に形成され、正極21及び負極23の面に対向して配置される。

【0010】

各層の正極集電体212の一部にはリード端子213が形成されており、各リード端子213は、直接または導電線を介して一体に接続される。

また、各層の負極集電体232の一部にはリード端子233が形成され、さらに導電支持体40の一部には連結リード44が形成されている。各リード端子233および連結リード44は、直接または導電線を介して一体に接続される。

30

【0011】

このようにして積層電極体200が形成されている。なお、リード端子213は正極端子（図示省略）と接続され、リード端子233および連結リード44は負極端子（図示省略）と接続される。

この積層電極体200を非水電解液とともに軟包装材料（例えばラミネートフィルム）の素子容器（図示省略）に密閉收容することにより、金属リチウム42が非水電解液にリチウムイオンとして溶解するようになる。リチウムイオンは、正極集電体212、負極集電体232の貫通孔を通過して積層電極体200内を拡散し、負極23に吸蔵される。

40

【0012】

また、このような積層電極体200を用いる蓄電素子の内部抵抗は、積層電極体の積層方向へ圧力を加える（密着性を向上させる）ことによって低減することが知られている（例えば、特許文献2参照）。

【特許文献1】特許第3485935号

【特許文献2】特開2001-244156号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上述した蓄電素子では、積層電極体内にリチウムイオンを拡散させるには正極（正極集

50

電体の貫通孔)も通過させることが必要であるため、例えば貫通孔の開孔率が低い場合、積層電極体の負極全体にリチウムイオンを吸蔵させるのに長時間を要していた。また、正極と負極との積層数を増加するほどリチウムイオンの予備吸蔵に時間がかかるという問題があった。さらに、リチウムイオンが正極を通過するため、負極に予備吸蔵されるリチウムイオンが積層電極体の上下層と内部層で均一になりにくかった。

【0014】

また、軟包装材の素子容器を用いる蓄電素子では、積層電極体を積層方向に十分押圧できず、内部抵抗を低減することが困難であった。このことにより、品質の安定性を向上できないという問題があった。

【0015】

本発明は、以上のような問題を解決するものであって、その目的は、アニオンの吸蔵・放出が可能な正極とリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極とが間にセパレータを介在させながら交互に積層された積層電極体を用いる蓄電素子において、予備吸蔵用金属リチウムの溶解および負極へのリチウムイオンの予備吸蔵を円滑かつ迅速に行わせることによって生産効率を向上し、さらに内部抵抗を低減して品質の安定性を向上することにある。

【0016】

本発明の上記以外の目的および構成については、本明細書の記述および添付図面にてあきらかにする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明が提供する解決手段は以下のとおりである。

(1) アニオンの吸蔵・放出が可能な正極材がシート状の正極集電体上に添着された正極と、リチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極材がシート状の負極集電体上に添着された負極とが、間にセパレータを介在させながら交互に上下方向に積層されてなる積層電極体と、リチウム塩を含んだ非水電解液と、上記負極集電体と導電接続されて前記リチウムイオンを前記負極にあらかじめ吸蔵させておくための金属リチウムと、上記積層電極体が上記非水電解液とともに密閉収容される軟包装体の素子容器とを備えた蓄電素子において、

上記負極集電体と導電接続された金属リチウムが上記積層電極体の左右両側の積層端面に対面して配置され、

上記積層電極体および上記金属リチウムが、下方を底面として上方が開口する箱形の保形治具内に上記非水電解液とともに収容されているとともに、上記積層電極体が、上記保形治具の上記開口を覆う蓋体の下面によって積層方向に上方から押圧され、

上記保形治具の内壁には、上記積層電極体の積層端面に向けて突出する突起が形成されているとともに、上記金属リチウムが上記突起の非形成部分にて上記積層端面に対面するように配置されていることで、当該金属リチウムが上記非水電解液によって溶解した後も、上記積層電極体が上記突起によって定位置に保持され、

上記保形治具および上記蓋体が上記素子容器内に密閉収容されている、

ことを特徴とする蓄電素子。

【0018】

(2) 上記手段(1)において、上記積層電極体は、上記蓋体で覆われた状態の保形治具内において、上記金属リチウムが配置されていない側の端面と当該保形治具の内壁面との間に上記非水電解液が充填されて、当該非水電解液が当該積層電極体に含浸させる量よりも多く上記保形治具内に収容されていることを特徴とする蓄電素子。

(3) 上記手段(1)または(2)において、上記積層電極体の各負極集電体並びに上記セパレータが上記保形治具側面に配置されたリチウム金属に接触していることを特徴とする蓄電素子。

(4) 上記手段(3)において、上記各正極集電体から引き出されるリード端子は正極端子と接続され、上記各負極集電体から引き出されるリード端子は負極端子と接続され、上記保形治具と上記蓋体の合わせ目形状に合わせて上記正極端子および上記負極端子が形成されたことを特徴とする蓄電素子。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 9 】

(5) 上記手段 (1) ~ (4) のいずれかにおいて、上記蓋体と上記保形治具とを押しあえつけた状態に保持する固定具を備えたことを特徴とする蓄電素子。

(6) 上記手段 (1) ~ (5) のいずれかにおいて、上記保形治具の内部空間を仕切る隔離壁が設けられ、上記隔離壁によって仕切られた各領域に、上記積層電極体、当該積層電極体の積層端面に配置された上記金属リチウム、上記非水電解液がそれぞれ収容され、上記各積層電極体の各正極同士がそれぞれ接続され、各負極同士がそれぞれ接続されたことを特徴とする蓄電素子。

【 発明の効果 】

【 0 0 2 0 】

アニオンの吸蔵・放出が可能な正極とリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極とが間にセパレータを介在させながら交互に積層された積層電極体を用いる蓄電素子において、予備吸蔵用の金属リチウムの溶解および負極へのリチウムイオンの予備吸蔵を円滑かつ迅速に行わせることによって生産効率を向上することができ、さらに内部抵抗を低減して品質の安定性を向上することができる。

【 0 0 2 1 】

上記以外の作用 / 効果については、本明細書の記述および添付図面にてあきらかにする。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 2 2 】

図 1 は、本発明による蓄電素子 1 0 の第 1 実施形態を示す。同図において、(a) は蓄電素子 1 0 の長手方向の断面図、(b) は (a) と直交する方向の断面図をそれぞれ示す。また、図 2 は、本発明による蓄電素子 1 0 内に収容される積層電極体 2 0 の構成の一例を示す。なお、同図において、(a) は図 1 (a) と同方向の積層電極体 2 0 の断面図、(b) は図 1 (b) と同方向の積層電極体 2 0 の断面図、(c) は正極 2 1 の平面図、(d) は負極 2 3 の平面図をそれぞれ示す。

【 0 0 2 3 】

まず、図 1 (a) , (b) を参照しつつ蓄電素子 1 0 の構成について説明する。

図 1 (a) , (b) に示す本発明の蓄電素子 1 0 は、積層電極体 2 0 、金属リチウム 4 2 、非水電解液 2 4 、正極端子 3 1 、負極端子 3 3 、ハード容器 (保形治具) 1 1 、蓋体 1 3 及び素子容器 1 5 によって構成されている。

【 0 0 2 4 】

積層電極体 2 0 は、図 1 (a) , (b) に示すように後述するハード容器 1 1 内に収容され、その積層端面に沿って金属リチウム 4 2 が配置されている。また、積層電極体 2 0 は後述する蓋体 1 3 によって積層方向に押圧されている。

【 0 0 2 5 】

正極端子 3 1 および負極端子 3 3 は、積層電極体 2 0 のリード端子 2 1 3 , 2 3 3 とそれぞれ接続されており、図 1 (a) に示すように素子容器 1 5 の密閉状態を保ちながら当該素子容器 1 5 の内外に跨って設置されている。また、正極端子 3 1 および負極端子 3 3 は、ハード容器 1 1 と蓋体 1 3 の形状に合わせて形成されている。例えば図 1 (a) の場合では、正極端子 3 1 および負極端子 3 3 はハード容器 1 1 と蓋体 1 3 の合わせ目形状に合わせて L 字状に形成されている。こうすることにより、ハード容器 1 1 に正極端子 3 1 および負極端子 3 3 の取り出し部を形成する手間を省くことができ、また、正極端子 3 1 および負極端子 3 3 と接続された積層電極体 2 0 を、ハード容器 1 1 に容易に設置することができる。

【 0 0 2 6 】

非水電解液 2 4 は、環状炭酸エステルや鎖状炭酸エステルなどの非水溶媒にカチオンとしてリチウムイオンを含有するリチウム塩が溶解された電解液である。

【 0 0 2 7 】

ハード容器 1 1 は、上面が開放された例えば有底箱状の容器であり、積層電極体 2 0 ,

10

20

30

40

50

リチウム金属 4 2 を非水電解液 2 4 とともに収容する。このハード容器 1 1 の収容積は積層電極体 2 0 の体積より十分大きく形成されており、これにより、積層電極体 2 0 に含浸させる量に対し余剰の非水電解液 2 4 を収容できるようになっている。

【 0 0 2 8 】

蓋体 1 3 は、ハード容器 1 1 の上面を覆うとともにハード容器 1 1 内の積層電極体 2 0 を積層方向に押圧する一種の落とし蓋である。ハード容器 1 1 および蓋体 1 3 は、非水電解液 2 4 に侵されず、かつ塑性変形を生じない絶縁体（例えば樹脂）によって形成されている。

【 0 0 2 9 】

素子容器 1 5 は、積層電極体 2 0、金属リチウム 4 2、非水電解液 2 4 を収容したハード容器 1 1 と、ハード容器 1 1 の上面を覆った蓋体 1 3 とを密閉封止している。素子容器 1 5 にはラミネートフィルム等の気密性軟包装材を融着等により矩形袋状に加工したソフト容器が使用される。このソフト容器は、開口部の熱融着により簡単に封止することができる。熱融着による封止は、その融着部に正極端子 3 1 および負極端子 3 3 を挟み込んだ状態で行うことができる。また、別の方法として、ハード容器 1 1 と蓋体 1 3 を接着剤等で接着してもよいし、あるいは溶接などで接合してもよい。

【 0 0 3 0 】

次に、図 2 を参照しつつ積層電極体 2 0 の構成について説明する。

積層電極体 2 0 は、図 2 (a)、(b) に示すように正極 2 1 と負極 2 3 とが、間にセパレータ 2 2 を介して交互に積層されて構成されたものである。

【 0 0 3 1 】

正極 2 1 は、図 2 (c) に示すようにアニオンの吸蔵・放出が可能な正極材 2 1 1 が、金属（例えば A 1）箔からなるシート状の正極集電体 2 1 2 の両面に塗布等により層状に添着されて、全体がシート状に形成されている。同様に、負極 2 3 は、図 2 (d) に示すようにリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極材 2 3 1 が金属（例えば C u）箔からなるシート状の負極集電体 2 3 2 の両面に塗布等により層状に添着されて、全体がシート状に形成されている。セパレータ 2 2 は、例えばポレオリフィンなどの非電導性の多孔性フィルムを用いてシート状に形成されている。

【 0 0 3 2 】

正極集電体 2 1 2、負極集電体 2 3 2 には図 1 (a) に示すように正極端子 3 1、負極端子 3 3 との接続をなすためのリード端子 2 1 3、2 3 3 がそれぞれ一体形成されている。

【 0 0 3 3 】

正極 2 1 と負極 2 3 はセパレータ 2 2 を挟みながら順次積層されて積層電極体 2 0 を構成している。このとき各正極集電体 2 1 2 のリード端子 2 1 3 と各負極集電体 2 3 2 のリード端子 2 3 3 は、図 2 (a) に示すように積層電極体 2 0 の積層端面のうち対向する 2 面からそれぞれ引き出されている。

【 0 0 3 4 】

また、図 2 (b) に示すように、正極集電体 2 1 2 と負極集電体 2 3 2 は、上記リード端子 2 1 3、2 3 3 が形成される辺に直交する 2 辺間の長さが正極集電体 2 1 2 よりも負極集電体 2 3 2 の方が大きくなるように形成されている ($d_2 > d_1$)。そして、積層電極体 2 0 において負極集電体 2 3 2 はリード端子 2 1 3、2 3 3 が引き出される積層端面とは異なる積層端面側に、正極集電体 2 1 2 よりも張り出すように積層されている。また、積層電極体 2 0 の最下層の負極集電体 2 3 2 は、金属リチウム 4 2 を支持する支持体の役目もしている。つまり、当該最下層の負極集電体 2 3 2 は、図 2 (b) に示すように、上述した対向する 2 辺間の長さが d_2 よりもさらに大きく形成され、積層電極体 2 0 の積層端面に向けて屈曲されている。金属リチウム 4 2 は、この屈曲した部分の積層端面側に貼着され、積層電極体 2 0 の積層端面の各負極集電体 2 3 2 の縁端部と直接接触している。

【 0 0 3 5 】

また、金属リチウム42が貼られた集電体は、積層電極体20とは別に設けてもよい。その場合、金属リチウムが貼られて集電体を一番下に敷き、その上に積層電極体を乗せ、そのリチウム金属部を側面に向けて屈曲すると同じ効果が得られる。その集電体にもリード端子が引き出され、負極集電体に接続されると更に良い。

【0036】

さらに、リード端子213, 233が引き出される積層端面とは異なる積層端面において、各正極21の上下に配置されるセパレータ22は、図2(b)に示すように当該正極21の縁端部を包み込んでいる。例えばセパレータ22、正極21、セパレータ22と積層した後、それらのセパレータ22の端部同士を熱することによって正極21の縁端部を包み込むように接合している。このように、正極21の縁端をセパレータ22で包み込んでおくことによって、正極集電体212と金属リチウム42とを接触させないようにすることができ、安全性を高めることができる。尚、この場合好ましくは、セパレータの両端部を金属リチウム42と接触させることである。

10

【0037】

積層電極体20の各正極集電体212のリード端子213は図1(a)に示すように一体に接続され、正極端子31の一端側と接続される。同様に、各負極集電体232のリード端子233は一体に接続され、負極端子33の一端側と接続される。

【0038】

このように積層電極体20が構成され、その積層端面に沿って金属リチウム42が配置されている。

20

【0039】

正極21は充電時に非水電解液24中のアニオンを吸蔵し、放電時にそれを放出する。負極23は充電時に非水電解液24中のリチウムイオン(カチオン)を吸蔵し、放電時にそれを放出する。このアニオンとリチウムイオンの可逆的な吸蔵・放出により、充放電の可逆プロセスが行われるようになっている。正極材211および負極材231の材料としては炭素材料がそれぞれ好適である。

【0040】

次に、図3を参照しつつ、ハード容器11内の積層電極体20、金属リチウム42の配置、およびリチウムイオンの予備吸蔵について説明する。図3は、ハード容器11に積層電極体20を収容した状態を示す。同図において、(a)は平面図、(b)は(a)のA-A方向の断面図、(c)は(a)のB-B方向の断面図をそれぞれ示す。図3(b)、(c)は、非水電解液24を注液した後の断面を示している。

30

【0041】

図3(a)に示すようにハード容器11には、積層電極体20, 正極端子31、負極端子33、金属リチウム42が収容されている。金属リチウム42は、積層電極体20の、リード端子213, 233が引き出される積層端面とは異なる積層端面(図3(a)の上側および下側)に沿って配置されている。この金属リチウム42は、リード端子233を介することによって積層電極体20内の各負極集電体232と導電接続されている。

【0042】

図3(a)に示すリード端子213とリード端子233、あるいは正極端子31と負極端子33の幅又は形状を異なるように形成しておくこと、極性が判別しやすくなり、例えばハード容器11に積層電極体20, 正極端子31, 負極端子33を収容する際に入れ間違いを防止することができる。

40

【0043】

そして、非水電解液24が注液されると、非水電解液24によって、金属リチウム42から非水電解液24に溶出したリチウムイオンは、積層電極体20の積層端面から各層に沿って(図3(c)に示す紙面横方向)に拡散していく。よって、リチウムイオンが正極21を通過しなくてもよいので、負極23へのリチウムイオンの予備吸蔵を円滑かつ迅速に行うことができる。その際、余剰(積層電極体20に含浸させるよりも多量)の非水電解液24をハード容器11に注液しておくことにより、積層電極体20の積層端面に配置

50

された金属リチウム42が非水電解液24に溶解しやすくなり、リチウムイオンの予備吸蔵をより迅速に行うことができる。

【0044】

このように本発明の蓄電素子10では、積層電極体の積層端面のうちリード端子213、233が引き出される面を除く積層端面に対面するように金属リチウム42が配置されている。このことにより金属リチウム42から溶出したリチウムイオンは、積層電極体20の各層に沿って移動するようになる。これにより、リチウムイオンを負極23のみで拡散させることが可能となり、各層の負極23へのリチウムイオンの予備吸蔵を迅速かつ均一に行わせることができる。

【0045】

さらに、そのリチウムイオンの供給源である金属リチウム42が積層電極体20の積層端面に対面して配置されていることにより、金属リチウム42から溶出したリチウムイオンは、積層電極体20内の各層の負極23に同時並行的に到達して吸蔵されるようになる。この結果、正極21と負極23の積層の数にかかわらず、電極体20内の各層の負極23にリチウムイオンをさらに迅速かつ均一に予備吸蔵させることができる。したがって、従来は長時間を要していた予備吸蔵を、大幅に短縮させることができる。

【0046】

また、ハード容器11に収容した積層電極体20を蓋体13によって積層方向に押圧することにより、蓄電素子10の内部抵抗を低減することができ、品質の安定性を向上することができる。

【0047】

図4は本発明による蓄電素子の第2実施形態を示す、同図において(a)は長手方向の断面図、(b)は(a)と直交する方向の断面図をそれぞれ示す。

【0048】

上記実施形態との相違に着目して説明すると、同図に示す第2実施形態では、素子容器15の外側に固定具17が取り付けられている。

固定具17は、蓋体13とハード容器11とを押さえつけた状態に保持するものである。固定具17を用いて蓋体13とハード容器11を押さえつけた状態に保持することによって、積層電極体20を確実に押圧することができ、内部抵抗をより確実に低減させることができる。

【0049】

本実施形態では、素子容器15の外側に固定具17を設けることとしたが、蓋体13とハード容器11を固定具17で固定して、その外側を素子容器15で包むようにしてもよい。また、本実施形態では、固定具17を図4(b)に示すようにコの字形状としたが、これに限定されない。例えば図4(b)に示す素子容器15の外周全体を囲むようにしてもよい。またワイヤなどを用いて蓋体13とハード容器11を固定させてもよい。

【0050】

図5は本発明による蓄電素子の第3実施形態の要部平面図を示す。

上記実施形態との相違に着目して説明すると、同図に示す第3実施形態のハード容器51は積層電極体20の収容側に積層電極体20の位置決め用の突起51a、51b、51cが形成されている。

【0051】

突起51a、51b、51cは、図5に示すようにハード容器51の内壁から積層電極体20の積層端面に向けて突出して形成されている。

また、金属リチウム42は、ハード容器51の突起51a、51b、51cの非形成部分において積層端面に対面するように配置されている。

【0052】

同図のように、ハード容器51の積層電極体20側に突起51a、51b、51cを設けておくことによって、金属リチウム42が非水電解液24に溶解しても、突起51a、51b、51cによって積層電極体20を安定して支えることができる。よって、例えば

10

20

30

40

50

電車や車などで使用される場合に、振動による積層電極体 20 の勝手な移動を抑制することができる。

【0053】

図6は本発明による蓄電素子の第4実施形態を示す、同図において(a), (d)は要部平面図、(b)は(a)のC-C断面図、(c)は、その等価回路図をそれぞれ示す。

上記実施形態との相違に着目して説明すると、同図に示す第4実施形態では、ハード容器61は、図6(a), (b)に示すようにハード容器61の内部空間を仕切る隔離壁62が設けられている。

【0054】

隔離壁62で仕切られたハード容器61の各領域には、積層電極体20、当該積層電極体20の積層端面に沿って配置されたリチウム金属42、非水電解液24が、それぞれ収容されている。各積層電極体20のリード端子213は接続リード45で連結され、さらに当該接続リード45は正極端子31と接続されている。同様に、各積層電極体20のリード端子233は接続リード46で連結され、さらに当該接続リード46は負極端子33と接続されている。

【0055】

この構成による等価回路は図6(c)に示すように一方の積層電極体20によるキャパシタCA(容量をC1とする)と他方の積層電極体20によるキャパシタCB(容量をC2とする)の並列接続となる。よって、その合成容量Cは、 $C = C1 + C2$ となり、各積層電極体20の各容量の加算値となる。

【0056】

つまり、積層電極体20を並列に接続することによって、金属リチウム42から溶出したリチウムイオンの拡散距離を増加させることなく、あるいは短縮させながら、合成容量を増大することができることになる。この場合、図6(b)に示すように、ハード容器61内の各積層電極体20を押圧できるよう、ハード容器61の形状に蓋体63を形成しておくようにする。

【0057】

また、図6(d)に示すようにスリット状の隔離壁72を設けてもよい。こうすることにより、ハード容器61内の非水電解液24が隔離壁72の間隙を流れて各領域を流通できるようになり、より円滑にリチウムイオンの予備吸蔵を行うことができる。

【0058】

さらに、本実施形態では積層電極体20を2個並列に接続するようにしたが、隔離壁62を2つ以上設け、積層電極体20を3個以上並列に接続するようにしてもよい。

【0059】

このように複数の積層電極体20を並列に接続し、各積層電極体20の積層端面に金属リチウム42をそれぞれ配置することによって、リチウムイオンの予備吸蔵を迅速に行うことができ、さらに蓄電素子の容量を増大することができる。また、ハード容器61を用いることによって、並列に接続された各積層電極体20を安定して収容しておくことができる。

【実施例】

【0060】

<実施例>

正極の作製：

正極材料である活性炭YP-17(クラレケミカル(株)社製)、アセチレンブラックHS-100(電気化学工業(株)社製)、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)の水性ディスパーション(三井デュボンフルオロケミカル30J)およびCMC(第1製薬(株)セロゲン4H)の2重量%水溶液を、重量比で88:8:2:2となるように混合し、蒸留水を加えてペースト状に混練して正極合剤スラリーを作製した。なお30J及びCMCの比率は固形分の割合である。厚さ20μmのアルミニウム箔2の両面に当該スラリーを塗

10

20

30

40

50

布した後、乾燥、圧延し、幅 5.6 mm に裁断して正極のシート電極を作製した。この正極の端部には、正極端子との接続のためのリード端子となる未塗布部分も含まれている。

【0061】

負極の作製：

負極材料である難黒鉛化炭素材料（呉羽化学（株）製の PIC）と結着剤であるポリフッ化ビニリデン樹脂（呉羽化学（株）性の KF # 1100）を 95 : 5 の重量比で混合し、これに、溶剤として N - メチル - 2 - ピロリジノンを加えてペースト状の合剤を調製した。

この合剤を、集電体となる銅箔の両面に塗布した。これに乾燥および圧延操作を行った後、所定形状に切断してシート状の負極を作製した。この負極の端部には、負極端子との接続のためのリード端子となる未塗布部分も含まれている。

10

【0062】

電極体の作製：

作製した負極と正極を、間にポリオレフィン系セパレータを介して、対向するように複数ペア積層して、図 2 (a) に示したような積層電極体を構成した。リード端子が形成される面以外は、正極の上下のセパレータを、端部に熱をかけることにより、正極を包み込むように接合した。また積層電極体の最下部となる負極集電体は図 2 (b) に示す d 2 をさらに大きく形成するとともに積層電極体の下面以外に金属リチウムを貼着した。この金属リチウムの貼着部分を、積層端面に対向させるように屈曲し、金属リチウムを積層電極体の積層端面における負極集電体の縁端部と接触させた。

20

そして、正極のリード端子を束ねて接続し、負極のリード端子を束ねて接続した。

【0063】

素子の作製：

積層電極体の正極のリード端子を正極端子に接続し、負極のリード端子を負極端子に接続した。これらをハード容器に挿入し、リチウム塩を含む非水電解液を積層電極体が十分浸かるように注液した（図 3 (b) , (c) ）。その後真空引きを行った。

ドライ雰囲気中で数日放置し、積層電極体内部に非水電解液を含浸させ、積層電極体の負極にリチウムイオンを予備吸蔵させた。

そして、ハード容器に蓋体を取り付けて積層電極体を積層方向に押圧し、全体を素子容器となるラミネートパッケージに挿入し、真空引きを行った。その後、正極端子および負極端子の各一端側がそれぞれ容器の外に出るようにした状態で、ラミネートパッケージの開口部を熱融着により密閉封止した。このようにして蓄電素子を作製した（図 1 参照）。

30

【0064】

なお、リチウムイオンの予備吸蔵を、ハード容器に蓋体を取り付けラミネートパッケージで密封封止した状態で行っても良い。その場合、予備吸蔵を大気雰囲気中で行うことができコストを低減できる。

【0065】

以上、本発明をその代表的な実施例に基づいて説明したが、本発明は上述した以外にも種々の態様が可能である。

【産業上の利用可能性】

40

【0066】

アニオンの吸蔵・放出が可能な正極とリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な負極とが間にセパレータを介在させながら交互に積層された積層電極体を用いる蓄電素子において、予備吸蔵用金属リチウムの溶解および負極へのリチウムイオンの予備吸蔵を円滑かつ迅速に行わせることによって生産効率を向上することができ、さらに内部抵抗を低減して品質の安定性を向上することができる。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図 1】本発明による蓄電素子の第 1 実施形態を示す断面図である。

【図 2】本発明による蓄電素子内に収容される積層電極体の断面図および平面図である。

50

【図3】本発明による蓄電素子の第1実施形態の要部平面図およびその断面図である。

【図4】本発明による蓄電素子の第2実施形態を示す断面図である。

【図5】本発明による蓄電素子の第3実施形態を示す要部平面図である。

【図6】本発明による蓄電素子の第4実施形態を示す要部平面図およびその断面図である。

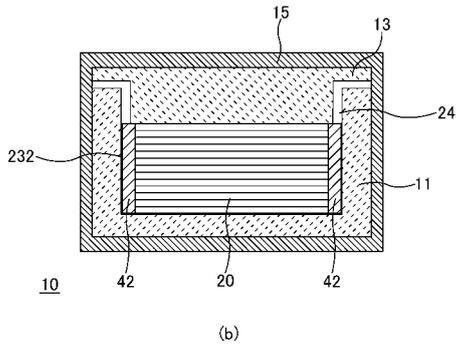
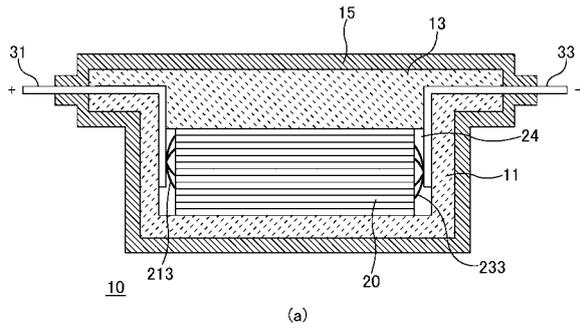
【図7】従来の蓄電素子の構成例を示す要部断面図である。

【符号の説明】

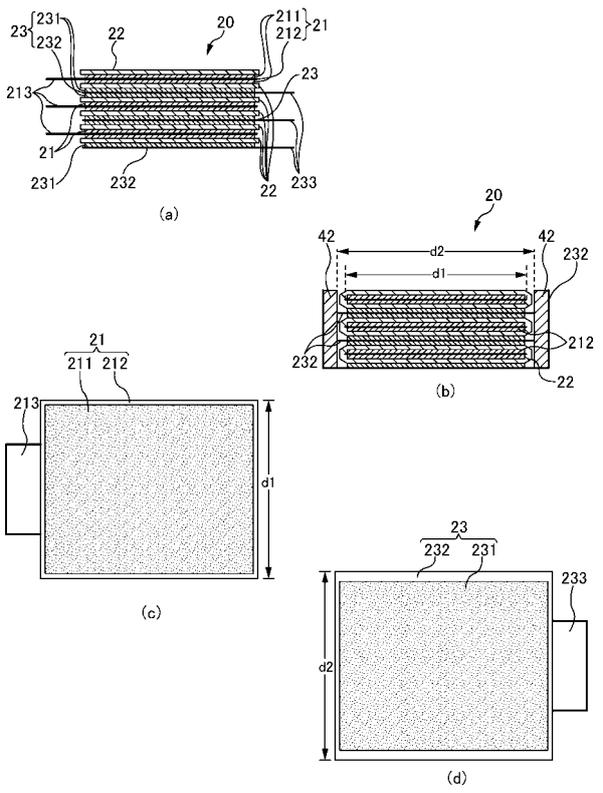
【0068】

10	蓄電素子	
11, 51, 61	ハード容器	10
13, 63	蓋体	
15	素子容器	
17	固定具	
20	積層電極体	
21	正極	
211	正極材	
212	正極集電体	
213	リード端子(正極)	
22	セパレータ	
23	負極	20
231	負極材	
232	負極集電体	
233	リード端子(負極)	
24	非水電解液	
31	正極端子	
33	負極端子	
40	導電支持体	
42	金属リチウム	
44	連結リード	
45, 46	接続リード	30
51a, 51b, 51c	突起	
62	隔離壁	

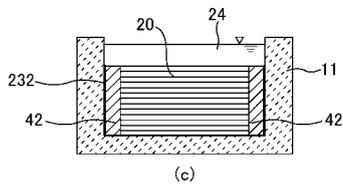
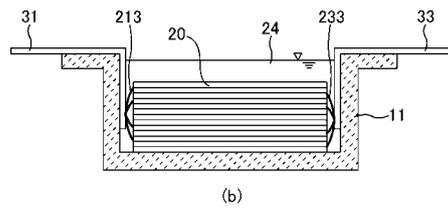
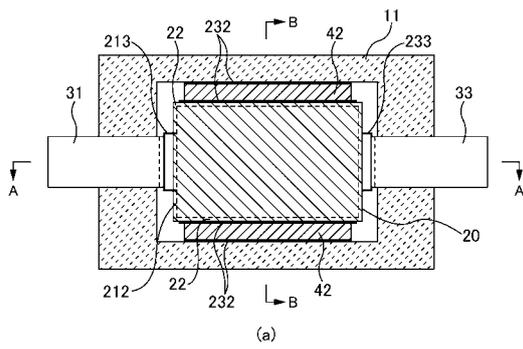
【図1】



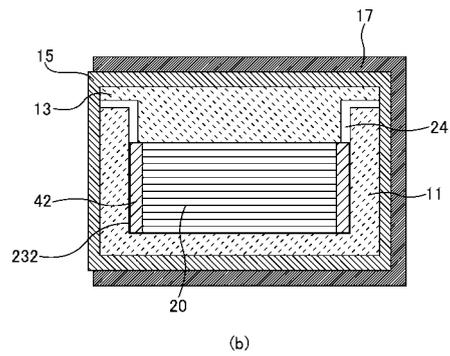
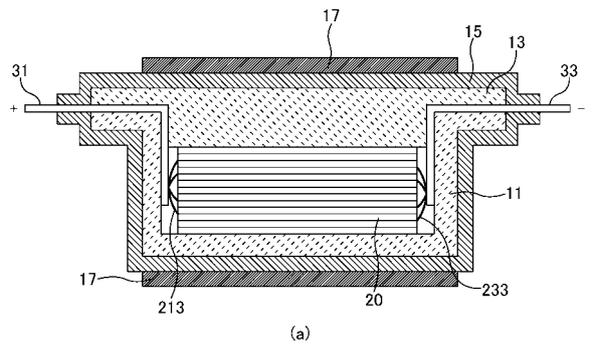
【図2】



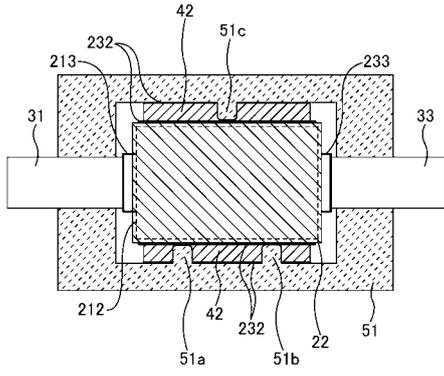
【図3】



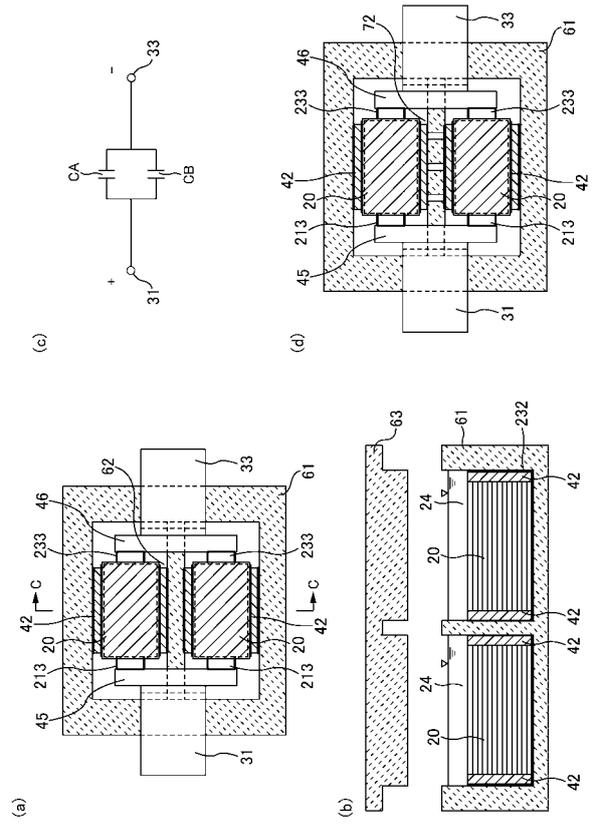
【図4】



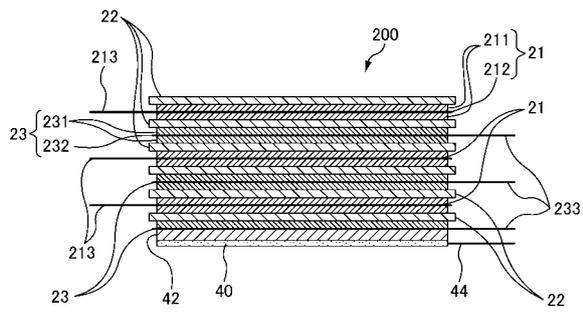
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08 - 162161 (JP, A)
特開2004 - 327887 (JP, A)
特開2004 - 349011 (JP, A)
特開2006 - 286919 (JP, A)
特開2006 - 179442 (JP, A)
特開平10 - 233234 (JP, A)
特開2005 - 019656 (JP, A)
実開平05 - 046024 (JP, U)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01G 11/00 - 11/86