

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Unexamined Patent
Applications (A)

(11) Publication Number
2008-171593 (P2008-171593A)

(43) Publication Date July 24, 2008 (2008.7.24)

(51) Int.Cl.			FI			Theme Codes (Reference)	
H01M	10/40	(2006.01)	H01M	10/40	Z	5H021	
H01M	2/16	(2006.01)	H01M	2/16	P	5H029	
H01M	2/26	(2006.01)	H01M	2/16	N	5H043	
H01G	9/02	(2006.01)	H01M	2/26	A		
H01G	9/058	(2006.01)	H01G	9/00	301C		

Examination Request Not Yet Received No. of Claims 10 OL (Total of 17 Pages) Continued on Last Page

(21) Application No. 2007-1541 (P2007-1541)
(22) Filing Date January 9, 2007 (2007.1.9)

(71) Applicant 503419044
Shoei Electronics Co., Ltd.
587-3, Sumiyoshi, Ueda-shi, Nagano-ken
(74) Agent 100094514
Tsunenori HAYASHI, Patent Attorney
(74) Agent 100094525
Kenji DOI, Patent Attorney
(72) Inventor
Yoshiyasu AOKI
Shoei Electronics Co., Ltd.
587-3, Sumiyoshi, Ueda-shi, Nagano-ken
(72) Inventor
Satoru NAGURA
Shoei Electronics Co., Ltd.
587-3, Sumiyoshi, Ueda-shi, Nagano-ken

Continued on Last Page

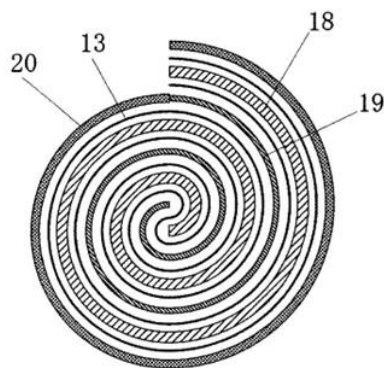
(54) [Title of the Invention] Organic Electrolyte Battery and Manufacturing Method Therefor

(57) [Abstract]

[Problem] To provide an organic electrolyte battery that can prevent lithium dendrite precipitation caused by exposed metal portions on the surface of the negative electrode layer, prevent erosion of exposed metal portions, achieve high voltage and high energy density, and realize excellent mass production and reliability.

[Solution] When manufacturing an organic electrolyte battery of the type in which lithium ions are carried in the electrode layer and an negative electrode is used with an exposed metal portion on the surface of the negative electrode layer, the exposed metal portion is coated with an insulating composition in liquid or paste-like form, a separator is overlaid on the negative electrode layer before the insulating composition has cured to enable the insulating composition to penetrate into the separator, and the insulating composition is cured.

[Selected Drawing] FIG. 3



[Claims]

[Claim 1]

An organic electrolyte battery comprising:
an organic electrolyte;
a positive electrode composed of a positive electrode layer and a positive electrode current collector;
a negative electrode composed of a negative electrode layer and a negative electrode current collector,
and an exposed metal portion on the surface of the negative electrode layer; and
a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode to separate the positive electrode and the negative electrode,
the organic electrolyte battery characterized in that the organic electrolyte solution contains a lithium salt and a non-protonic organic solvent,
the negative electrode layer contains a substance capable of reversibly absorbing lithium ions, and
when viewing the organic electrolyte battery from a direction orthogonal to the cross-section of the layers composed of the positive electrode, the separator, and the negative electrode,
the portion of the separator that overlaps the exposed metal portion is impregnated with an insulating composition,
the insulating composition being in contact with the exposed metal portion such that the insulating composition completely covers the exposed metal portion, and
at least a portion of the insulating composition being in contact with or permeating the positive electrode layer.

[Claim 2]

The organic electrolyte battery according to claim 1, wherein when the organic electrolyte battery is viewed from a direction orthogonal to the cross-section, the portion of the surface of the positive electrode layer that overlaps the exposed metal portion is completely covered by the insulating composition.

[Claim 3]

The organic electrolyte battery according to claim 1 or 2, wherein the positive electrode and the negative electrode are wound together via a separator.

[Claim 4]

The organic electrolyte battery according to any one of claims 1 to 3, wherein the negative electrode tab terminal is joined to the negative electrode by stitching.

[Claim 5]

The organic electrolyte battery according to any one of claims 1 to 4, wherein the positive electrode current collector and the negative electrode current collector each have holes passing through the front and back surfaces.

[Claim 6]

A method for manufacturing an organic electrolyte battery comprising:
an organic electrolyte;
a positive electrode composed of a positive electrode layer and a positive electrode current collector;
a negative electrode composed of a negative electrode layer and a negative electrode current collector,
and an exposed metal portion on the surface of the negative electrode layer; and
a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode to separate the positive electrode and the negative electrode,
the method characterized in that the organic electrolyte solution contains a lithium salt and a non-protonic organic solvent,
the negative electrode layer contains a substance capable of reversibly absorbing lithium ions, and the method comprises:

coating the exposed metal portion with an insulating composition in liquid or paste-like form; overlaying the separator on the negative electrode layer before the insulating composition has cured; allowing the insulating composition to penetrate into the separator; and curing the insulating composition.

[Claim 7]

The method for manufacturing an organic electrolyte battery according to claim 6, further comprising: overlaying the separator on the negative electrode layer and overlaying the positive electrode layer thereupon to allow the insulating composition to penetrate into the positive electrode layer; and curing the insulating composition.

[Claim 8]

The method for manufacturing an organic electrolyte battery according to claim 6 or 7, further comprising winding the positive electrode and the negative electrode together via a separator.

[Claim 9]

The method for manufacturing an organic electrolyte battery according to any of claims 6 to 8, , further comprising joining the negative electrode tab terminal to the negative electrode by stitching.

[Claim 10]

The method for manufacturing an organic electrolyte battery according to any of claims 6 to 9, wherein the positive electrode current collector and the negative electrode current collector each have holes passing through the front and back surfaces.

[Detailed Description of the Invention]

[Technical Field]

[0001]

The present invention relates to a method for manufacturing a battery (organic electrolyte battery) using an electrolyte (organic electrolyte) in which the supporting electrolyte is dissolved in an organic solvent.

[Background Art]

[0002]

As electronic devices have become smaller, thinner, and more functionally capable in recent years, the demand for smaller, thinner, lighter, higher capacitance, and higher voltage batteries for use as main and backup power sources for such devices has also increased. Various types of primary and secondary batteries are used as these batteries. Among these, secondary batteries that can be repeatedly charged and discharged and do not require replacement are particularly suitable for these applications.

[0003]

Examples of such secondary batteries include lithium-ion batteries and nickel-metal hydride batteries, etc., primarily for main power supply applications, and manganese-lithium alloy and manganese-silicon lithium batteries for backup applications. While these are all 3V-type batteries and have high capacitance, problems remain with reliability characteristics such as cycle characteristics and over-discharge characteristics. Meanwhile, organic capacitors, such as electric double-layer capacitors, have excellent cycle life and high-temperature load characteristics, but their capacitance is relatively small, mainly 2 V, so higher voltage and higher capacitance are desired.

[0004]

Energy storage devices that combine the energy storage principles of lithium-ion batteries and electric double-layer capacitors have been attracting attention in recent years as energy storage devices that can simultaneously meet requirements for high capacitance, high output, and high reliability. One of these is an organic electrolyte capacitor that can significantly improve energy density by lowering the negative electrode potential through chemically or electrochemically absorbing lithium ions into a carbon material that can absorb and desorb (load and dope) lithium ions in advance (see Patent Document 1).

[0005]

Although this type of organic electrolyte capacitor is expected to have high performance, it requires an extremely long time to absorb lithium ions in the negative electrode layer in advance, and there are problems with absorbing lithium ions uniformly throughout the entire negative electrode layer. Practical application has been particularly difficult for large, high-capacitance cells such as cylindrical batteries with wound electrodes and square batteries with multiple electrode layers stacked on top of each other.

[0006]

An organic electrolyte battery has been proposed as a solution to these problems in which the positive electrode current collector and the negative electrode current collector each have holes passing through the front and back surfaces. The negative electrode active material can reversibly absorb lithium ions, and lithium ions are absorbed in the negative electrode layer via electrochemical contact with lithium metal placed opposite the negative or positive electrode (see Patent Document 2). In other words, Patent Document 2 discloses a cylindrical, wound lithium-ion battery in which, in one example of an organic electrolyte battery, lithium metal is attached to the outermost negative electrode current collector of a wound unit (wound electrode unit) consisting of a positive electrode and negative electrode wound together via a separator, or cylinder-shaped lithium metal is placed in the center of this wound unit, and the lithium metal is electrically connected to the negative electrode layer to absorb lithium ions into the negative electrode layer.

[Patent Document 1] JP H08-107048 A (Claims)

[Patent Document 2] WO 98/033227 A1 (Claims)

[Summary of the Invention]

[Technical Problem]

[0007]

In an organic electrolyte battery of the type described above in which lithium ions are loaded in the electrode layer, crystals called lithium dendrites precipitate as the battery passes through charge-discharge cycles, causing short circuits and capacitance degradation. This phenomenon tends to occur on the periphery of the electrode, where the electric field is concentrated. To prevent this, measures such as making the periphery of the negative electrode larger than that of the positive electrode and covering the periphery of the electrode with insulating material are usually taken.

[0008]

In addition to the periphery of the electrode, if metal is exposed on the surface of the negative electrode layer due to the configuration of the battery, the electric field may be concentrated in that region and lithium dendrites may precipitate, as described above. For example, in a cell design in which the negative electrode tab terminal is stitched from the back side of the electrode current collector on which the negative electrode layer is formed to join the negative electrode tab terminal to the negative electrode, metal portions of the negative electrode current collector and tab terminal flattened by pressure are inevitably exposed on the surface of the negative electrode layer at the

joined position. (Note that this stitching is sometimes generally referred to as "stitching to the electrode current collector," but this expression focuses on the target surface where the stitching is performed and has the same meaning as "stitching to the electrode" in the present invention.)

[0009]

For example, as shown in FIG. 1, stitching is a physical joining method in which an electrode consisting of an electrode layer 6 and an electrode current collector 5 is overlaid on the tab terminal pressure flattened portion 2 of a tab terminal 1 consisting of a tab terminal pressure flattened portion 2, a tab terminal round bar portion 3, and a tab terminal CP wire portion 4, a stitching needle is passed through the electrode from the tab terminal pressure flattened portion 2 side, and the folded electrode and tab terminal pressure flattened portion 2 is crushed to form a petal 8. This petal portion 8 is exposed on the surface of the negative electrode layer as a metal portion. In FIG. 1, arrow 7 indicates the direction in which the stitching needle passes.

[0010]

In such cases, lithium precipitation occurs on the exposed metal portion of the surface of the negative electrode layer, represented by the petal portion in the stitching. Therefore, the metal portion exposed on the surface of the negative electrode layer has to be covered with an insulating material. A simple method of covering the exposed metal surface is to apply insulating sealing tape, but this method has the following problems.

[0011]

When the metal portion 16 exposed on the surface of the negative electrode layer is covered with insulating sealing tape 14, as shown in FIG. 2, the portion on the positive electrode (denoted by 17 in FIG. 2) opposite the separator from the negative electrode covered portion loses its counter electrode properties for charging and discharging.

[0012]

In such a case, the electric field is concentrated in the vicinity 15 of the negative electrode covered portion, and lithium dendrites may precipitate. To prevent this, the portion 17 of the positive electrode layer that is opposite to the negative electrode coated portion via a separator is also covered with the same insulating sealing tape 14', as shown in Fig. 6, or the separator is covered with a sealing tape with insulating properties. In both cases, the manufacturing process is complicated, leading to a decrease in productivity.

[Solution to Problem]

[0013]

One aspect of the present invention is an organic electrolyte battery comprising:
 an organic electrolyte;
 a positive electrode composed of a positive electrode layer and a positive electrode current collector;
 a negative electrode composed of a negative electrode layer and a negative electrode current collector,
 and an exposed metal portion on the surface of the negative electrode layer; and
 a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode to separate the positive electrode and the negative electrode,
 the organic electrolyte battery characterized in that the organic electrolyte solution contains a lithium salt and a non-protonic organic solvent,
 the negative electrode layer contains a substance capable of reversibly absorbing lithium ions, and
 when viewing the organic electrolyte battery from a direction orthogonal to the cross-section of the layers composed of the positive electrode, the separator, and the negative electrode,
 the portion of the separator that overlaps the exposed metal portion is impregnated with an insulating composition,
 the insulating composition being in contact with the exposed metal portion such that the insulating composition completely covers the exposed metal portion, and

at least a portion of the insulating composition being in contact with or permeating the positive electrode layer.

[0014]

This aspect of the present invention provides an organic electrolyte battery that can prevent lithium dendrite precipitation due to exposed metal portions on the surface of the negative electrode layer. Also, an organic electrolyte battery that prevents erosion of exposed metal portions can be obtained.

[0015]

When the organic electrolyte battery is viewed from a direction orthogonal to the cross-section, the portion of the surface of the positive electrode layer that overlaps the exposed metal portion is preferably completely covered by the insulating composition.

[0016]

Another aspect of the present invention is a method for manufacturing an organic electrolyte battery comprising:
an organic electrolyte;
a positive electrode composed of a positive electrode layer and a positive electrode current collector;
a negative electrode composed of a negative electrode layer and a negative electrode current collector,
and an exposed metal portion on the surface of the negative electrode layer; and
a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode to separate the positive electrode and the negative electrode,
the method characterized in that the organic electrolyte solution contains a lithium salt and a non-protonic organic solvent,
the negative electrode layer contains a substance capable of reversibly absorbing lithium ions, and the method comprises:
coating the exposed metal portion with an insulating composition in liquid or paste-like form;
overlaying the separator on the negative electrode layer before the insulating composition has cured;
allowing the insulating composition to penetrate into the separator; and
curing the insulating composition.

[0017]

This aspect of the present invention can prevent lithium dendrite precipitation due to exposed metal portions on the surface of the negative electrode layer, and can also realize an organic electrolyte battery that can prevent erosion of exposed metal portions and that has good mass production efficiency.

[0018]

Preferably the method further comprises: overlaying the separator on the negative electrode layer and overlaying the positive electrode layer thereupon to allow the insulating composition to penetrate into the positive electrode layer; and curing the insulating composition.

[0019]

In two aspects of the present invention, preferably, the method further comprises winding the positive electrode and the negative electrode together via a separator (which may also have been wound), and joining the negative electrode tab terminal to the negative electrode by stitching (which also may have been joined), wherein the positive electrode current collector and the negative electrode current collector each have holes passing through the front and back surfaces.

[Effects of the Invention]

[0020]

The present invention can prevent lithium dendrite precipitation due to exposed metal portions on the surface of the negative electrode layer. It can also prevent erosion of exposed metal portions. Organic electrolyte batteries with high voltage, high energy density, mass production properties, and high reliability can be realized.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0021]

The following is a description of an embodiment of the invention using figures, tables, and examples, etc. These figures, tables, examples, etc., and descriptions are intended to illustrate the invention and do not limit the scope of the invention. It goes without saying that other embodiments may be encompassed by the scope of the invention as long as they conform to the purpose of the invention. In the figures, identical elements are denoted by the same reference numbers.

[0022]

(Organic electrolyte battery)

The present invention is an organic electrolyte battery comprising:
an organic electrolyte;
a positive electrode composed of a positive electrode layer and a positive electrode current collector;
a negative electrode composed of a negative electrode layer and a negative electrode current collector,
and an exposed metal portion on the surface of the negative electrode layer; and
a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode to separate the positive electrode and the negative electrode.

[0023]

In this organic electrolyte battery,
the organic electrolyte solution contains a lithium salt and a non-protonic organic solvent,
the negative electrode layer contains a substance capable of reversibly absorbing lithium ions, and
when viewing the organic electrolyte battery from a direction orthogonal to the cross-section of the layers composed of the positive electrode, the separator, and the negative electrode,
the portion of the separator that overlaps the exposed metal portion is impregnated with an insulating composition,
the insulating composition being in contact with the exposed metal portion such that the insulating composition completely covers the exposed metal portion, and
at least a portion of the insulating composition being in contact with or permeating the positive electrode layer.

[0024]

This is shown schematically in FIG. 7. In FIG. 7, the organic electrolyte battery is composed of a positive electrode 18 composed of a positive electrode layer 10 and a positive electrode current collector 9, a negative electrode 19 composed of a negative electrode layer 12 and a negative electrode current collector 11, and a separator 13 interposed between the positive electrode 18 and the negative electrode 19 to separate the positive electrode 18 and the negative electrode 19. This is filled in its entirety with an organic electrolyte.

[0025]

The negative electrode 19 has an exposed metal portion 16, and when viewing the organic electrolyte battery from a direction orthogonal to the cross-section of the layers composed of the positive electrode 18, the separator 13, and the negative electrode 19 (the view from the top of the paper toward the bottom of the paper in FIG. 7), the insulating composition 71 is in contact with the exposed metal portion 16 such that the insulating composition 71 impregnated in the separator 13 completely covers the exposed metal portion 16, and comes into contact with the positive electrode layer.

[0026]

In this way, the organic electrolyte battery in which the organic electrolyte solution contains a lithium salt and a non-protonic organic solvent and the negative electrode layer contains a material capable of reversibly absorbing lithium ions, unlike a case in which the separator is covered in at least two places with insulating tape as described above, can effectively suppress lithium deposition simply by impregnating the separator with the insulating composition. In addition, since the metal portions are no longer directly exposed to the organic electrolyte, erosion of the metal portions can be prevented.

[0027]

The lithium ion source (such as the lithium in lithium foil, etc.) in the present invention is usually provided on another conductor. This conductor is sometimes called a lithium electrode current collector, and the lithium on the conductor is called a lithium electrode. For example, lithium metal can be formed on a conductive porous material. Use of a metal porous material that does not react with the lithium ion source, such as a stainless steel mesh, is preferred as such a conductive material. By electrically connecting this conductor to the negative electrode current collector or the positive electrode current collector and injecting the organic electrolyte, lithium metal is eluted and the eluted lithium ions migrate to the negative electrode layer or positive electrode layer over time and are absorbed in the negative electrode layer or positive electrode layer.

[0028]

In such a state, lithium precipitation can be effectively suppressed by covering and insulating the metal portions exposed on the surface of the negative electrode layer, together with the corresponding portion of the separator, as described above. In addition, since the metal portions are no longer directly exposed to the organic electrolyte, erosion of metal portions can be prevented.

[0029]

As a result, lithium dendrites caused by exposed metal portions on the surface of the negative electrode layer are less likely to occur during charge-discharge cycles, resulting in a highly reliable organic electrolyte battery.

[0030]

The exposed metal portion of the present invention can be of any configuration as long as it is on the surface of the negative electrode layer, and the present invention is especially useful when the tab terminal for the negative electrode is joined to the negative electrode by stitching. However, even if other terminal joining methods such as resistance welding, ultrasonic welding, cold welding, etc. are used, the present invention can be used as long as the exposed metal portion is on the surface of the negative electrode layer.

[0031]

The material of the exposed metal portion in the present invention includes, but is not limited to, copper, nickel, copper-nickel alloys, stainless steel, or any other material used in negative electrode current collectors or negative electrode terminals of organic electrolyte batteries in which lithium ions are loaded in the electrode layer.

[0032]

The insulating composition may partially penetrate into the negative electrode or positive electrode. If the exposed metal portion is completely covered, any negative electrode surface other than the exposed metal portion may also be covered. However, there is no particular advantage to coating the surface of the negative electrode with the insulating composition in portions other than the exposed metal portion. Coating that extends out to 1 to 3 mm is easy to realize from a practical standpoint.

[0033]

Regarding the contact of the insulating composition with the positive electrode layer, it is sufficient if at least some of the insulating composition is in contact with or permeates into the positive electrode layer. However, as stated above, preferably, when the organic electrolyte battery is viewed from a direction orthogonal to the cross-section, the portion of the surface of the positive electrode layer that overlaps the exposed metal portion is completely covered by the insulating composition. Otherwise, a positive electrode portion that has lost its counter electrode properties would remain, which could cause a concentration in the electric field. In the present invention, "contact" and "coating" are concepts that include not only simple contacting with the target surface of the object (for example, the surface of the positive electrode in contact with the separator), but penetration into the interior of the object (for example, the positive electrode).

[0034]

The organic electrolyte battery in the present invention preferably has a positive electrode and negative electrode wound via a separator into the cross-sectional structure shown in FIG. 3. In FIG. 3, a positive electrode 18 composed of a positive electrode layer and a positive electrode current collector, and a negative electrode 19 composed of a negative electrode layer and a negative electrode current collector are wound together via a separator 13, and lithium 20, usually in foil form, is joined to the outermost part of the negative electrode 19 (more precisely, the lithium 20 is joined to the negative electrode current collector). The lithium may be provided in the center of the wound electrode unit. Both configurations may be used together. The wound electrode unit is then immersed in an organic electrolyte solution to form an organic electrolyte battery. After a certain period of time, the lithium 20 is absorbed into the negative electrode and disappears.

[0035]

The positive electrode layer is primarily composed of positive electrode active material. The positive electrode active material is not limited as long as it can reversibly absorb lithium ions and/or anions. Examples include activated carbon, conductive polymers, and polyacene-based organic semiconductors (PAS), which are heat-treated aromatic condensation polymers with a polyacene-based backbone. Lithium-containing metal oxides represented by the general formula of $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (where M is two or more metals) such as Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 , Li_xMnO_2 , and Li_xFeO_2 , can also be used, as well as transition metal oxides such as those of cobalt, manganese, and nickel.

[0036]

The negative electrode layer is primarily composed of negative active material. The negative electrode active material is not limited as long as it can reversibly absorb lithium ions and/or anions. Examples include graphite, non-graphitizable carbon, easily graphitizable carbon, activated carbon, and polyacene-based organic semiconductors (PAS), which are heat-treated aromatic condensation polymers with a polyacene-based backbone structure.

[0037]

The positive electrode layer and negative electrode layer in the present invention are formed on a metal current collector, and any commonly known method can be used. Specifically, an electrode active material powder, binder, and conductive powder, if necessary, are dispersed in an aqueous or organic solvent to form a slurry, which is then applied to the current collector and dried, or the slurry is formed into a sheet in advance and attached to the current collector. The binder used here can be a rubber-based binder such as SBR, a fluorinated resin such as polytetrafluoroethylene or polyvinylidene fluoride, or a thermoplastic resin such as polypropylene or polyethylene.

[0038]

The positive electrode layer and negative electrode layer may also contain a conductive material such as acetylene black, graphite, or a metal powder as needed. In addition to mixing these conductive materials with the electrode active material as described above, they may also be coated on the metal

current collector in advance to form a conductive layer. In such a case, the positive electrode consists of a positive electrode layer, a positive electrode current collector, and a conductive layer, and the negative electrode consists of a negative electrode layer, a negative electrode current collector, and a conductive layer. The conductive layer may be applied to only one of the positive electrode or negative electrode.

[0039]

Any material proposed for use in organic electrolyte batteries can be used as the current collectors in the present invention. Aluminum and stainless steel, etc. can be used for the positive electrode current collector, and copper, nickel, and stainless steel, etc. can be used for the negative electrode current collector. Various shapes can be selected, such as a foil or mesh, etc. However, especially when lithium ions are absorbed beforehand in the negative electrode layer or positive electrode layer. Materials with holes passing through the front and back surfaces are preferably used, such as expanded metal, perforated metal, metal meshes, foams, porous foils, and paper-like materials with through-holes imparted by etching, etc. Using a material with holes passing through the front and back surfaces as a current collector, as shown in FIG. 3, provides the advantage that lithium ions produced by dissolving lithium can easily reach the negative electrode layer and positive electrode layer inside the wound electrode unit. Current collectors with holes passing through the front and back surfaces are pre-coated with conductive material, even when electrode layers are formed after the conductive layers have been formed, lithium ions can easily pass through these conductive layers because the conductive layers are formed from fine conductive powder.

[0040]

As for the materials for the tab terminals connected to the positive electrode and the negative electrode in the present invention, aluminum or stainless steel, etc. can be used for the positive terminal, and copper, nickel, copper-nickel alloy, or stainless steel, etc. can be used for the negative terminal. They are connected by stitching, resistance welding, ultrasonic welding, cold welding, or some other methods depending on the shape and specifications of the battery.

[0041]

The organic electrolyte of the present invention consists of a supporting electrolyte dissolved in an organic solvent. The support electrolyte can be selected from among support electrolytes known to be used in organic electrolyte batteries. However, any material that can transfer lithium ions, does not cause electrolysis even at high voltages, and allows lithium ions to exist stably can be used. Lithium salts such as LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiPF_6 , and $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ can be used as the supporting electrolyte.

[0042]

The organic solvent can be selected from any solvents known to be used in organic electrolyte batteries, but non-protonic organic solvents that can form non-protonic organic solvent electrolyte solutions are preferred. These non-protonic organic solvents include ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, γ -butyl lactone, acetonitrile, dimethoxyethane, tetrahydrofuran, dioxolane, methylene chloride, and sulfolane. Mixtures of two or more of these non-protonic organic solvents can also be used.

[0043]

In addition to the organic electrolyte, organic and/or inorganic additives known to be effective in terms of various battery properties may be selected as a third component.

[0044]

The separator in the present invention is an electrically non-conductive porous material with continuous pores which are durable with respect to the organic electrolyte, electrode active materials, and insulating composition used in the present invention and through which the insulating composition

can penetrate, pass through, or impregnate the separator. The separator can be made of cellulose (paper), polyethylene, polypropylene, or any other known material.

[0045]

There is no restriction on the degree of insulating properties that the insulating composition in the present invention possesses, and should be determined based on actual use. For example, it may be selected from among those generally considered to have insulating properties.

[0046]

The insulating composition of the present invention may be a single substance or multiple substances. Therefore, a substance having insulating properties and a mixture of substances having insulating properties are both considered insulating compositions of the present invention.

[0047]

There are no restrictions on the composition of the insulating composition, and may be selected from among known compositions, but for practical use, it must be durable with respect to organic electrolytes and electrode active materials. These insulating compositions include epoxy, acrylic, silicone, phenolic, ester, and synthetic rubber resins. Insulating compositions of the present invention may have a designation other than "composition." For example, what is called "adhesive" may also belong to the category of composition in the present invention. When a curable resin is used, this insulating composition falls under the category of cured compositions.

[0048]

(Method for manufacturing an organic electrolyte battery)

The present invention is also a method for manufacturing an organic electrolyte battery comprising: an organic electrolyte;

a positive electrode composed of a positive electrode layer and a positive electrode current collector; a negative electrode composed of a negative electrode layer and a negative electrode current collector, and an exposed metal portion on the surface of the negative electrode layer; and

a separator interposed between the positive electrode and the negative electrode to separate the positive electrode and the negative electrode,

the method characterized in that the organic electrolyte solution contains a lithium salt and a non-protonic organic solvent,

the negative electrode layer contains a substance capable of reversibly absorbing lithium ions, and the method comprises:

coating the exposed metal portion with an insulating composition in liquid or paste-like form;

overlaying the separator on the negative electrode layer before the insulating composition has cured;

allowing the insulating composition to penetrate into the separator; and

curing the insulating composition.

[0049]

In this way, the cured insulating composition covers and insulates the exposed metal portion, and at the same time, secures the negative electrode layer and separator in the exposed metal portion.

[0050]

Since at least some of the insulating composition reaches the surface of the separator (the surface opposite to the surface facing the negative electrode layer), a portion of the surface of the positive electrode layer facing the exposed metal portion via the separator is also substantially covered (that is, to the extent that the formation of lithium dendrites can be suppressed).

[0051]

In this way, the present invention can prevent the precipitation of lithium dendrites caused by exposed metal portions on the surface of the negative electrode layer. It can also prevent erosion of the exposed metal portions.

[0052]

As a result, when the organic electrolyte contains a lithium salt and a non-protonic organic solvent, and the negative electrode layer contains a substance capable of reversibly absorbing lithium ions, lithium dendrites caused by exposed metal portions on the surface of the negative electrode layer during the charge-discharge cycle are much less likely to be generated, and a highly reliable organic electrolyte battery can be realized using a simple method. In other words, a high voltage, high energy density organic electrolyte battery with excellent mass production properties and reliability can be obtained.

[0053]

The method in this aspect of the present invention can be used to produce the organic electrolyte battery in the other aspect of the present invention. However, the organic electrolyte battery itself in the other aspect of the present invention is not restricted to a specific manufacturing method, and can be produced using a manufacturing method other than the one in this aspect of the present invention. For example, for the sake of manufacturing convenience, an organic electrolyte battery in the other aspect of the present invention can be obtained by first coating the portion of the positive electrode surface portion opposite the exposed metal portion via the separator with the insulating composition, rather than coating the exposed metal portion with the insulating composition. Such organic electrolyte batteries also fall within the scope of the present invention.

[0054]

In the method of the present invention, after the insulating composition in liquid or paste-like form has been applied dropwise to or coated on the metal exposed portion on the surface of the negative electrode layer (for example, the petal portion of a tab terminal stitched to the negative electrode), the separator is overlaid on the negative electrode layer before the insulating composition has cured, allowing the insulating composition to penetrate into the separator, and the insulating composition is cured to cover and insulate the metal portion and simultaneously secure the negative electrode layer to the separator.

[0055]

In this case, if the negative electrode layer is overlaid with a separator and the positive electrode layer is overlaid thereupon, the insulating composition can penetrate into the positive electrode, which is convenient because the portion of the surface of the positive electrode layer opposite the exposed metal portion via the separator can be more fully covered.

[0056]

This process will now be explained using FIG. 4 and FIG. 5. The insulating composition 41 in liquid or paste-like form is applied dropwise to or coated on the exposed metal surface 16 on the surface of the negative electrode layer 12. By then overlaying the separator 13 before the insulating composition 41 has cured, the insulating composition is able to permeate into the separator 13. At this time, the positive electrode layer 10 may be overlaid before the insulating composition has cured, allowing this insulating composition to penetrate into the positive electrode layer. However, FIG. 5 does not depict penetration of the insulating composition into the positive electrode layer. When viewing the organic electrolyte battery from a direction orthogonal to the cross-section of the layers composed of the positive electrode, the separator, and the negative electrode, FIG. 5 depicts the surface of the positive electrode layer that overlaps the exposed metal portion completely covered by the insulating composition. However, as mentioned earlier, even if the overlapping exposed metal portion is partially coated, it belongs to the scope of the present invention.

[0057]

Crimping may be used for the overlapping. Any method for curing an insulating composition can be selected, such as natural curing, heat curing, or UV curing, etc., depending on the type of insulating composition used and the most convenient process. A two-part insulating composition may be applied dropwise sequentially and reaction-cured. Because the organic electrolyte cannot or will not penetrate into this permeated and cured region of the insulating composition, the concentration of electric fields and the formation of lithium dendrites, as shown in FIG. 1, can be prevented.

[0058]

The features and attributes of the elements of the method in the present invention can be considered in the same way as the features and attributes of the elements of the organic electrolyte battery of the present invention described above. Specifically, the positive electrode and negative electrode being wound together via a separator, the tab terminal for the negative electrode being joined to the negative electrode by stitching, and the positive electrode current collector and the negative current collector having holes passing through the front and back surfaces, are preferred aspects of the present invention.

[0059]

In the product aspect of the present invention, the insulating composition loses its fluidity under the operating temperature, such as after curing. However, in the present aspect of the invention, there is an additional requirement that the insulating composition be in liquid or paste-like form. Typically, the composition is uncured. This is a requirement to allow for impregnation and penetration. Therefore, if the desired rate and state of impregnation can be obtained at the temperature in the separator impregnation step when used, the requirement of "liquid or paste-like" in the present aspect of the invention can be said to be satisfied.

[0060]

A specific example will now be described along with comparative examples. The characteristics used in the evaluation were obtained using the following methods.

[0061]

(Cell capacitance)

A cell is connected to a charge-discharge testing device (from Toyo Systems) and a constant-current/constant-voltage charge is applied for 1 minute, consisting of charging at a constant current of 5 A until a cell voltage of 3.6 V is reached, followed by the application of a constant voltage of 3.6 V. The cell capacitance was then determined as the capacitance (mAh) when the cell voltage was discharged at a constant current of 5 A until it reached 1.9 V. The measurement was taken at 25°C.

[0062]

(Internal resistance)

After the cell has discharged to 1.9 V, the AC internal resistance was measured at 1 KHz by connecting the cell to a milliohm high tester (from Hioki Electric). The measurement was taken at 25°C.

[Examples]

[0063]

[Example 1]

(Creation of the positive electrode)

A slurry for the positive electrode layer was obtained by thoroughly mixing 100 parts by weight of commercially available activated carbon powder having a specific surface area of 1950 m²/g with a solution of 10 parts by weight of polyvinylidene fluoride powder dissolved in 100 parts by weight of N-methylpyrrolidone.

[0064]

Next, a non-aqueous carbon-based conductive coating (EB-815 from Nippon Atchison) was spray-coated on one side of 35 µm thick (50% porosity) aluminum expanded metal (from Nippon Metal Industry), and dried to obtain a positive electrode current collector on which a conductive layer has been formed. The overall thickness (current collector thickness plus conductive layer thickness) was 45 µm, and the through-holes in the current collector were almost completely blocked by the conductive coating. Because the conductive layer made of the conductive coating allows lithium ions to pass through easily, the through-holes of the current collector being blocked by the conductive coating does not hinder the diffusion of lithium ions.

[0065]

Using a roll coater, the positive electrode layer slurry was applied to the surface of the positive electrode current collector on which a conductive coating had been formed, and pressed to obtain a positive electrode with an overall electrode thickness of 175 µm.

[0066]

(Creation of the negative electrode)

A 0.5 mm thick molded phenolic resin plate was placed in a silicon unit electric furnace and heated at a rate of 40°C/hour in a nitrogen stream to 660°C to obtain a polyacene-based organic material (PAS) in plate form. The resulting PAS was milled in a nylon ball mill to obtain PAS powder. The hydrogen to carbon molar ratio (H/C) of the PAS powder was 0.21 according to the combustion method.

[0067]

Next, a negative electrode layer slurry was obtained by thoroughly mixing 100 parts by weight of the PAS powder with a solution of 10 parts by weight of polyvinylidene fluoride powder dissolved in 80 parts by weight of N-methylpyrrolidone. The slurry was formed using a die coater on one side of 32-µm-thick (50% porosity) expanded copper metal (from Nippon Metal Industry), and after pressing, a negative electrode was obtained with an overall thickness of 82 µm (the negative electrode layer thickness on one side plus the negative electrode current collector thickness). The expanded copper metal corresponds to a current collector with holes passing through the front and back surfaces.

[0068]

(Creation of the wound electrode unit)

A 175 µm thick positive electrode was cut to 3.0 cm² wide x 56.0 cm² long, an aluminum tab terminal was placed on the surface of the positive electrode current collector without the electrode layer, and the tab terminal was joined to the positive electrode by stitching.

[0069]

A 82 µm thick negative electrode was cut to 3.2 cm² wide x 58.0 cm² long, a tab terminal made of a copper-nickel alloy (nickel content 43 wt%) (the lead wire portion being tin plated CP wire) was placed on the surface of the negative current collector without the electrode layer, and the tab terminal was joined to the negative electrode by stitching.

[0070]

The tab terminal joined to the negative electrode formed a petal due to stitching on the surface of the negative electrode layer. A one-part epoxy-based insulating composition is applied dropwise to cover the petal, and before the insulating composition was cured, the positive electrode and negative electrode were arranged via a 35- μm -thick cellulose-fiber separator so that the tab terminals of the positive electrode and negative electrode were on the same side of the wound electrode unit cross section. Tape was wound around the outermost surface separator such that the negative electrode layer enveloped the opposing positive electrode layer, and a three-electrode wound unit was produced. These electrode wound units were vacuum dried at 180°C for 12 hours to dry the units and fully cure the insulating composition at the same time.

[0071]

(Creation of the battery)

Lithium metal foil (136 μm , 3.0 $\times$ 4.0 cm^2 , 400 mAh/g phase, etc.) serving as the lithium electrode was pressed onto 32 μm thick expanded copper metal (50% porosity) serving as the lithium electrode current collector. The lithium electrode is placed on the outermost surface of the wound electrode unit so that it did not overlap the winding tape and so that the lithium metal side of the lithium electrode was on the inside. The terminal welded portions of the lithium electrode current collector and the negative electrode current collector were resistance welded to obtain a three-electrode wound unit.

[0072]

The three-electrode wound unit was inserted into an aluminum outer can with an outer diameter of 18 mm (diameter) and a height of 40 mm, the unit was vacuum impregnated at a concentration of 1 mol/L with a solution obtained by dissolving of LiPF_6 in a mixed solvent of ethylene carbonate, diethyl carbonate, and propylene carbonate at a weight ratio of 3:4:1, and three cylindrical lithium-ion capacitor cells were assembled by covering them with a butyl rubber cap and crimping the outer can.

[0073]

(Battery characteristic evaluation)

One cell was disassembled 20 days after cell assembly to confirm that the lithium metal was completely gone. For the remaining two cells, a constant-current/constant-voltage charge was performed for 1 minute, in which the cells were charged at a constant current of 5 A until the cell voltage reached 3.6 V and then a constant voltage of 3.6 V was applied. The cells were then discharged at a constant current of 5 A until the cell voltage reached 1.9 V. This 3.6 V/1.9 V cycle was repeated 100,000 times. The results of evaluating cell capacitance and internal resistance before and after the cycles are shown in Table 1. The data is the average of the two cells.

[0074]

The cells were then disassembled and the stitched portion of the negative electrode tab terminal was observed. As a result, it was found that there was no lithium precipitation around the stitched portion and that no short circuit or capacitance degradation occurred even after prolonged use.

[0075]

The petal portion of the stitching was bonded to the separator, there was no erosion of the stitching, and the connection between the tab terminal and the negative electrode remained strong.

[0076]

[Comparative Example 1]

The three cells were assembled in the same manner as in Example 1, except that the petal of the tab terminal formed by stitching on the surface of the negative electrode layer was covered with insulating sealing tape made of PPS (polyphenylene sulfide) instead of being covered with an insulating

composition. One cell was disassembled 20 days after cell assembly to confirm that the lithium metal was completely gone. Similar charge/discharge cycles were performed on the remaining two cells. The results of the cell capacitance and internal resistance evaluation before and after the cycles are shown in Table 1. The data is the average of the two cells. The cells were then disassembled and the stitched portion of the negative electrode tab terminal was observed. As a result, although the connection between the tab terminal and the negative electrode remained strong, slight traces of lithium dendrites were observed at the periphery of the insulating sealing tape on the surface of the negative electrode layer. In other words, the battery was found to be susceptible to short circuits and capacitance degradation if used for extended periods of time.

[0077]

[Comparative Example 2]

The three cells were assembled in the same manner as in Example 1, except that the tab terminal petal formed by stitching on the surface of the negative electrode layer was not covered with insulation. One cell was disassembled 20 days after cell assembly to confirm that the lithium metal was completely gone. Similar charge/discharge cycles were performed on the remaining two cells. The results of the cell capacitance and internal resistance evaluation before and after the cycles are shown in Table 1. The data is the average of the two cells. The cells were then disassembled and the stitched portion of the negative electrode tab terminal was observed. As shown in Table 1, the cell capacitance was significantly lower and the internal resistance was significantly higher. In addition, a large amount of lithium dendrites were found to have been deposited on the petal portion of the negative electrode layer surface after cell disassembly. The negative electrode had an eroded stitching portion and the connection between the tab terminal and the negative electrode was weak. These circumstances suggest that dendrite precipitation and erosion weakened the connection strength of the stitched portion and increased the contact resistance of the connected portion, resulting in an increase in internal resistance in the cell and a consequent decrease in capacitance. It was also found that if the cycles had been continued longer, dendrites would have grown and led to shorting.

[0078]

As shown in the test results, an organic electrolyte battery with excellent reliability and mass production properties could be obtained by covering the exposed metal portion on the surface of the negative electrode layer with an insulating composition, overlaying the separator on the negative electrode layer before curing the insulating composition, and then curing the insulating composition.

[0079]

[Table 1]

	Analog Tab Terminal Stitched Portion Sealing Method	1st Cycle		10,000th Cycle		Lithium Deposit on Stitched Portion After Cycles
		Cell Capacitance (mAh)	Internal Resistance (mΩ)	Cell Capacitance (mAh)	Internal Resistance (mΩ)	
Ex. 1	Insulating adhesive	20.7	41	18.1	46	None
C. Ex. 1	Insulating tape	20.6	41	17.8	51	Slight Deposit
C. Ex. 3	Untreated	21.0	42	12.3	108	Significant Deposit

[Brief Description of the Drawings]

[0080]

[FIG. 1]

FIG. 1 is a schematic diagram used to explain the stitching.

[FIG. 2]

FIG. 2 is a schematic diagram showing a situation in which the exposed metal portion on the surface of the negative electrode layer is covered with insulating sealing tape.

[FIG. 3]

FIG. 3 is a schematic diagram of the wound unit of the present invention.

[FIG. 4]

FIG. 4 is a schematic diagram used to explain a situation in which the insulating composition is applied dropwise to coat the metal portion exposed on the surface of the negative electrode layer.

[FIG. 5]

FIG. 5 is a schematic diagram used to explain stacking of the separator and positive electrode layer on top of the insulating composition.

[FIG. 6]

FIG. 6 is a schematic diagram showing a situation in which the exposed metal portion on the surface of the negative electrode layer is covered with insulating sealing tape, and the positive electrode surface portion opposite the covered portion via a separator is also covered with insulating sealing tape.

[FIG. 7]

FIG. 7 is a diagram viewed in a direction perpendicular to the cross-section of the layers consisting of the positive electrode, separator and negative electrode that shows the insulating composition in the separator 13 between the positive electrode 18 and the negative electrode in contact with the exposed metal portion of the negative electrode so that it completely covers the exposed metal portion of the negative electrode and also makes complete contact with the positive electrode layer.

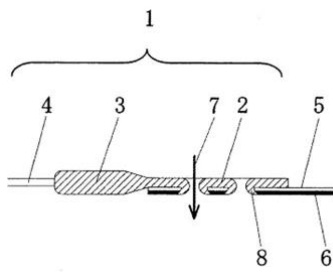
[Reference Numbers]

[0081]

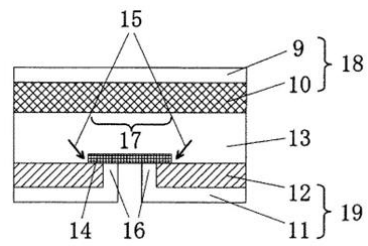
- 1: Tab terminal
- 2: Tab terminal pressure flattened portion
- 3: Tab terminal round bar portion
- 4: Tab terminal CP wire portion
- 5: Electrode current collector
- 6: Electrode layer
- 7: Direction of stitching
- 8: Bent portion (petal)
- 9: Positive electrode current collector
- 10: Positive electrode layer
- 11: Negative electrode current collector
- 12: Negative electrode layer
- 13: Separator
- 14: Insulating sealing tape
- 14': Insulating sealing tape
- 15: Location of concentration of electric fields
- 16: Exposed metal portion
- 17: Portion of the surface of the positive electrode layer opposing the exposed metal portion but separated by the separator
- 18: Positive electrode
- 19: Negative electrode
- 20: Lithium
- 41: Insulating composition

71: Insulating composition

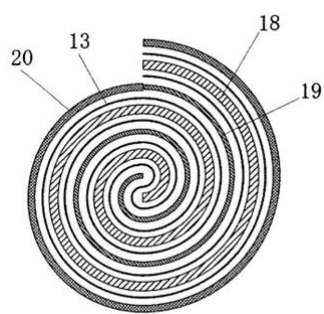
[FIG. 1]



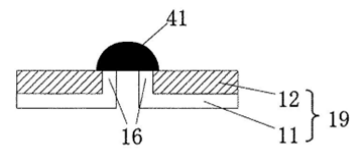
[FIG. 2]



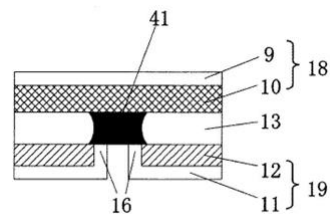
[FIG. 3]



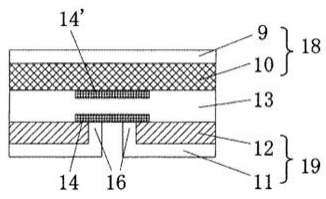
[FIG. 4]



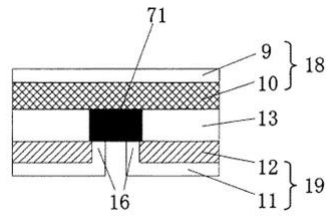
[FIG. 5]



[FIG. 6]



[FIG. 7]



Continued From Front Page

(51) Int.Cl.	FI	Theme Codes (Reference)
H01G 9/016 (2006.01)	H01G 9/00 301A	
	H01G 9/00 301F	

(72) Inventor Tomohiro TAGUCHI
Shoei Electronics Co., Ltd.
587-3, Sumiyoshi, Ueda-shi, Nagano-ken

F Terms (Reference)

5H021 AA06 BB12 CC02
5H029 AJ02 AJ03 AJ05 AJ12 AJ13 AJ14 AK02 AK03 AK08 AK16 AL06 AL07 AL16 AM02 AM03 AM04
AM07 BJ02 BJ14 CJ05 CJ07 CJ22 CJ23 DJ04 DJ05 DJ07 DJ14 EJ01 EJ04 EJ12
5H043 AA04 AA07 AA19 BA19 CA03 CA12 EA02

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-171593

(P2008-171593A)

(43) 公開日 平成20年7月24日(2008.7.24)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40 (2006.01)	HO 1 M 10/40 Z	5 H O 2 1
HO 1 M 2/16 (2006.01)	HO 1 M 2/16 P	5 H O 2 9
HO 1 M 2/26 (2006.01)	HO 1 M 2/16 N	5 H O 4 3
HO 1 G 9/02 (2006.01)	HO 1 M 2/26 A	
HO 1 G 9/058 (2006.01)	HO 1 G 9/00 3 O 1 C	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 17 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2007-1541 (P2007-1541)
 (22) 出願日 平成19年1月9日(2007.1.9)

(71) 出願人 503419044
 昭栄エレクトロニクス株式会社
 長野県上田市住吉587-3
 (74) 代理人 100094514
 弁理士 林 恒徳
 (74) 代理人 100094525
 弁理士 土井 健二
 (72) 発明者 青木 良康
 長野県上田市大字住吉587-3 昭栄エ
 レクトロニクス株式会社内
 (72) 発明者 名倉 哲
 長野県上田市大字住吉587-3 昭栄エ
 レクトロニクス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電解質電池およびその製造方法

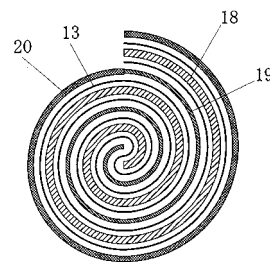
(57) 【要約】

【課題】負極電極層の表面の露出金属部分に起因するリチウムデンドライトの析出を防止でき、また、露出金属部分の侵食を防止でき、高電圧、高エネルギー密度を有し、かつ量産性、信頼性に優れた有機電解質電池を提供する。

【解決手段】負極電極層の表面に露出した金属部分を有する負極を構成要素とする、電極層にリチウムイオンを担持させるタイプの有機電解質電池を製造する際に、露出金属部分を液状またはペースト状の絶縁性組成物で被覆した後、絶縁性組成物が硬化する前に負極電極層にセパレータを重ね合わせることで絶縁性組成物をセパレータ内に浸透させ、その後絶縁性組成物を硬化させる。

。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機電解液、
正極電極層と正極集電体とを含んでなる正極、
負極電極層と負極集電体とを含んでなり、当該負極電極層の表面に露出した金属部分を有する負極および、
当該正極と負極との間に介在して当該正極と負極とを隔てるためのセパレータを含んでなる有機電解質電池であって、
当該有機電解液がリチウム塩と非プロトン性有機溶媒とを含んでなり、
当該負極電極層がリチウムイオンを可逆的に吸蔵可能な物質を含んでなり、
当該正極、セパレータおよび負極からなる層の断面に直交する方向から当該有機電解質電池を見た場合に、
当該セパレータのうち、当該露出金属部分に重なる部分に、絶縁性組成物が含浸されており、
当該絶縁性組成物が当該露出金属部分を完全に被覆するように当該露出金属部分と接触し、
当該絶縁性組成物の少なくとも一部が当該正極電極層に接し、あるいは、当該正極電極層に浸透している、
有機電解質電池。

【請求項 2】

前記断面に直交する方向から当該有機電解質電池を見た場合に、当該正極電極層の表面のうち、当該露出金属部分に重なる部分が、絶縁性組成物により完全に被覆されている、請求項 1 に記載の有機電解質電池。

【請求項 3】

前記正極および負極がセパレータを介して捲回されたものである、請求項 1 または 2 に記載の有機電解質電池。

【請求項 4】

負極用タブ端子がステッチングにより前記負極に接合されている、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の有機電解質電池。

【請求項 5】

前記正極集電体および負極集電体が、それぞれ表裏面を貫通する孔を有する、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の有機電解質電池。

【請求項 6】

有機電解液、
正極電極層と正極集電体とを含んでなる正極、
負極電極層と負極集電体とを含んでなり、当該負極電極層の表面に露出した金属部分を有する負極および、
当該正極と負極との間に介在して当該正極と負極とを隔てるためのセパレータを含んでなる有機電解質電池の製造方法において、
当該有機電解液がリチウム塩と非プロトン性有機溶媒とを含んでなり、
当該負極電極層がリチウムイオンを可逆的に吸蔵可能な物質を含んでなり、
当該露出金属部分を液状またはペースト状の絶縁性組成物で被覆した後、当該絶縁性組成物が硬化する前に当該負極電極層に当該セパレータを重ね合わせるにより当該絶縁性組成物をセパレータ内に浸透させ、その後当該絶縁性組成物を硬化させる、
ことを含む、有機電解質電池の製造方法。

【請求項 7】

前記負極電極層に前記セパレータを重ね合わせ、更にその上に前記正極電極層を重ね合わせるにより前記絶縁性組成物を前記正極電極層内に浸透させ、その後前記絶縁性組成物を硬化させることを含む、請求項 6 に記載の有機電解質電池の製造方法。

【請求項 8】

前記正極および負極がセパレータを介して捲回される、請求項 6 または 7 に記載の有機電解質電池の製造方法。

【請求項 9】

負極用タブ端子がステッチングにより前記負極に接合される、請求項 6 ～ 8 のいずれかに記載の有機電解質電池の製造方法。

【請求項 10】

前記正極集電体および負極集電体が、それぞれ表裏面を貫通する孔を有する、請求項 6 ～ 9 のいずれかに記載の有機電解質電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、有機溶媒に支持電解質を溶解した電解液（有機電解液）を用いる電池（有機電解質電池）の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の電子機器の小型化、薄型化、高機能化に伴い、それら電子機器の主電源やバックアップ電源として用いられる電池に対する小型化、薄型化、軽量化、高容量化、高電圧化等への要求も高まっている。これらの電池としては各種の 1 次または 2 次電池が用いられているが、中でも繰り返し充放電が可能であり、交換の必要のない 2 次電池は特にこの用途に適している。

20

【0003】

これら 2 次電池の例としては、主に主電源用途としてリチウムイオン電池やニッケル水素電池等、バックアップ用途としてはマンガンーリチウム合金系やマンガンーシリコン系のリチウム電池等があげられる。これらは 3V 級タイプであり高容量を有する反面、サイクル特性や過放電特性等の信頼特性に問題点を残している。これに対し、電気二重層キャパシタに代表される有機系キャパシタはサイクル寿命や高温負荷特性等に優れているが、容量が比較的小さく主として 2V 系であるため、高電圧化、高容量化が望まれている。

【0004】

一方、高容量、高出力、高信頼性といったこれらの要求に同時に対応し得る蓄電装置として、近年、リチウムイオン電池と電気二重層キャパシタの蓄電原理とを組み合わせた蓄電デバイスが注目されている。その一つとして、リチウムイオンを吸蔵（担持またはドーピングともいう）、脱離し得る炭素材料に、予め化学的方法または電気化学的方法でリチウムイオンを吸蔵させて、負極電位を下げることによりエネルギー密度を大幅に向上できる有機電解質キャパシタが提案されている（特許文献 1 参照）。

30

【0005】

この種の有機電解質キャパシタでは、高性能が期待されるものの、負極電極層に予めリチウムイオンを吸蔵させる場合に、極めて長時間を要することや負極電極層全体にリチウムイオンを均一に吸蔵させることに問題を有し、特に電極を捲回した円筒型電池や複数枚の電極を積層した角型電池のような大型の高容量セルでは、実用化は困難とされていた。

【0006】

40

このような問題の解決方法として、正極集電体および負極集電体がそれぞれ表裏面に貫通する孔を備え、負極活物質がリチウムイオンを可逆的に吸蔵可能であり、負極または正極と対向して配置されたリチウム金属との電気化学的接触により負極電極層にリチウムイオンが吸蔵される有機電解質電池が提案されている（特許文献 2 参照）。すなわち、特許文献 2 には、上記有機電解質電池の例として正極および負極をセパレータを介して捲回してなる捲回体（電極捲回ユニット）の最外周の負極集電体にリチウム金属を貼り付けまたは前記捲回体の中心部に円柱状のリチウム金属を配置し、このリチウム金属と負極電極層とを電氣的に接続させてリチウムイオンを負極電極層に吸蔵させる円筒型の捲回型リチウムイオン電池が開示されている。

【特許文献 1】特開平 8-107048 号公報（特許請求の範囲）

50

【特許文献2】国際公開第W098／033227号広報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のような、電極層にリチウムイオンを担持させるタイプの有機電解質電池では、充放電サイクルに伴い、リチウムデンドライトと呼ばれる結晶が析出し、ショートや容量劣化の原因となるといった問題があった。この現象は電極の周縁部等、電界の集中する部分で発生しやすいことから、これを防止するため、負極の周囲を正極より大きくしたり、電極周縁部を絶縁体で被覆する等の措置がとられるのが一般的である。

【0008】

電極の周縁部以外においても、電池の構成上、負極電極層の表面に金属が露出している場合には上記と同様、その部分で電界が集中し、リチウムデンドライトが析出する可能性が考えられる。例えば負極電極層が形成されている電極集電体の裏面から負極用タブ端子をステッチングして、負極用タブ端子を負極と接合するセル設計の場合、接合位置の負極電極層表面に、負極集電体およびタブ端子の圧扁部（圧力を掛けて扁平にした部分）からなる金属部が露出することが避けられない（なお、このステッチングは、一般に「電極集電体にステッチングする」と称される場合もあるが、これはステッチングが行われる対象面に着目した表現であり、本発明に係る「電極にステッチングする」と同一の意味を有する）。

【0009】

ステッチングは、例えば図1に示すように、電極層6と電極集電体5とからなる電極と、タブ端子圧扁部2、タブ端子丸棒部3、タブ端子CP線部4からなるタブ端子1のタブ端子圧扁部2とを重ね合わせ、タブ端子圧扁部2側から電極を貫通するようにステッチ針を貫通させ、これにより生じる電極およびタブ端子圧扁部2の返りをプレスにより押し潰して形成された花びら8により物理的に両者を接合する方法である。この花びら部分8が金属部として負極電極層の表面に露出する。なお、図1において矢印7はステッチ針の貫通方向を示す。

【0010】

このような場合、ステッチングにおける花びら部分に代表される負極電極層の表面の露出金属部分においてリチウムの析出が起こる。そこで、負極電極層の表面に露出した金属部分を絶縁物で被覆することが必要となる。その簡便な被覆方法として、金属露出面に絶縁性のシールテープを貼る方法が考えられるが、この方法には以下のような問題点がある。

【0011】

すなわち、図2におけるように、負極電極層の表面に露出した金属部分16を絶縁性のシールテープ14で被覆した場合、当負極被覆部分に対してセパレータを隔てて対向した正極上の部分（図2に符号17で示してある）は充放電するための対極を失うこととなる。

【0012】

このような場合には、上記負極被覆部分の周辺15に電界が集中し、リチウムデンドライトが析出する恐れがある。これを防ぐためには、正極電極層のうち、上記負極被覆部分に対してセパレータを隔てて対向した部分17に対しても、図6に示すように同様の絶縁性のシールテープ14'で被覆するか、または同負極被覆部分に接するセパレータ上の部分を絶縁性のシールテープで被覆するといった措置を講じる必要があるが、いずれの場合も製造工程が煩雑となり、生産性の低下を招くといった問題点がある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明の一態様によれば、
有機電解液、
正極電極層と正極集電体とを含んでなる正極、

10

20

30

40

50

負極電極層と負極集電体とを含んでなり、当該負極電極層の表面に露出した金属部分を有する負極および、

当該正極と負極との間に介在して当該正極と負極とを隔てるためのセパレータを含んでなる有機電解質電池であって、

当該有機電解液がリチウム塩と非プロトン性有機溶媒とを含んでなり、

当該負極電極層がリチウムイオンを可逆的に吸蔵可能な物質を含んでなり、

当該正極、セパレータおよび負極からなる層の断面に直交する方向から当該有機電解質電池を見た場合に、

当該セパレータのうち、当該露出金属部分に重なる部分に、絶縁性組成物が含浸されており、

当該絶縁性組成物が当該露出金属部分を完全に被覆するように当該露出金属部分と接触し、

当該絶縁性組成物の少なくとも一部が当該正極電極層に接し、あるいは、当該正極電極層に浸透している、

有機電解質電池、が提供される。

【0014】

本発明態様により、負極電極層の表面の露出金属部分に起因するリチウムデンドライトの析出を防止できる有機電解質電池が得られる。また、露出金属部分の侵食を防止し得る有機電解質電池が得られる。

【0015】

前記断面に直交する方向から当該有機電解質電池を見た場合に、当該正極電極層の表面のうち、当該露出金属部分に重なる部分が、絶縁性組成物により完全に被覆されていることが好ましい。

【0016】

本発明の他の一態様によれば、

有機電解液、

正極電極層と正極集電体とを含んでなる正極、

負極電極層と負極集電体とを含んでなり、当該負極電極層の表面に露出した金属部分を有する負極および、

当該正極と負極との間に介在して当該正極と負極とを隔てるためのセパレータを含んでなる有機電解質電池の製造方法において、

当該有機電解液がリチウム塩と非プロトン性有機溶媒とを含んでなり、

当該負極電極層がリチウムイオンを可逆的に吸蔵可能な物質を含んでなり、

当該露出金属部分を液状またはペースト状の絶縁性組成物で被覆した後、当該絶縁性組成物が硬化する前に当該負極電極層に当該セパレータを重ね合わせることににより当該絶縁性組成物をセパレータ内に浸透させ、その後当該絶縁性組成物を硬化させる、ことを含む、有機電解質電池の製造方法、が提供される。

【0017】

本発明態様により、負極電極層の表面の露出金属部分に起因するリチウムデンドライトの析出を防止でき、また、露出金属部分の侵食を防止し得る有機電解質電池を、量産性よく実現し得る。

【0018】

前記負極電極層に前記セパレータを重ね合わせ、更にその上に前記正極電極層を重ね合わせることににより前記絶縁性組成物を前記正極電極層内に浸透させ、その後前記絶縁性組成物を硬化させることを含むことが好ましい。

【0019】

また、上記二つの発明態様に共通して、前記正極および負極がセパレータを介して捲回されること（またはされたものであること）、負極用タブ端子がステッチングにより前記負極に接合されること（またはされたものであること）、および、前記正極集電体および負極集電体が、それぞれ表裏面を貫通する孔を有すること、が好ましい。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0020】

本発明により、負極電極層の表面の露出金属部分に起因するリチウムデンドライトの析出を防止できる。また、露出金属部分の侵食を防止し得る。高電圧、高エネルギー密度を有し、かつ量産性、信頼性に優れた有機電解質電池を実現し得る。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以下に、本発明の実施の形態を図、表、実施例等を使用して説明する。なお、これらの図、表、実施例等および説明は本発明を例示するものであり、本発明の範囲を制限するものではない。本発明の趣旨に合致する限り他の実施の形態も本発明の範疇に属し得ることは言うまでもない。なお、図中、同一の符号は同一の要素を表す。

10

【0022】

(有機電解質電池)

本発明に係る有機電解質電池は、
有機電解液、
正極電極層と正極集電体とを含んでなる正極、
負極電極層と負極集電体とを含んでなり、当該負極電極層の表面に露出した金属部分を有する負極および、
当該正極と負極との間に介在して当該正極と負極とを隔てるためのセパレータを含んでなる有機電解質電池である。

20

【0023】

この有機電解質電池は、更に、
当該有機電解液がリチウム塩と非プロトン性有機溶媒とを含んでなり、
当該負極電極層がリチウムイオンを可逆的に吸蔵可能な物質を含んでなり、
当該正極、セパレータおよび負極からなる層の断面に直交する方向から当該有機電解質電池を見た場合に、
当該セパレータのうち、当該露出金属部分に重なる部分に、絶縁性組成物が含浸されており、
当該絶縁性組成物が当該露出金属部分を完全に被覆するように当該露出金属部分と接触し、
当該絶縁性組成物の少なくとも一部が当該正極電極層に接し、あるいは、当該正極電極層に浸透している。

30

【0024】

この様子を図7に模式的に示す。図7では、有機電解質電池が、正極電極層10と正極集電体9とよりなる正極18、負極電極層12と負極集電体11とよりなる負極19および、正極18と負極19との間に介在して正極18と負極19とを隔てるためのセパレータ13を備えており、その全体が有機電解液で満たされている。

【0025】

負極19には露出金属部分16が存在し、セパレータ13中に含浸させられた絶縁性組成物71は、正極18、セパレータ13および負極19からなる層の断面に直交する方向からこの有機電解質電池を見た場合(図7で言えば、紙面の上部から下部の方に向かう視線で眺めた場合)に、絶縁性組成物71が露出金属部分16を完全に覆うように露出金属部分と接触しており、また、正極電極層とも接触している。

40

【0026】

このようになっていると、有機電解液がリチウム塩と非プロトン性有機溶媒とを含んでなり、負極電極層がリチウムイオンを可逆的に吸蔵可能な物質を含んでなる有機電解質電池で、上記のように絶縁テープで少なくとも二カ所被覆する場合と異なり、セパレータへの絶縁性組成物の含浸のみでリチウムの析出を効果的に抑えることが可能になる。また、金属部分が直接有機電解液中に露出しなくなるので、その侵食を防止し得るようになる。

【0027】

50

本発明に係るリチウムイオン供給源（例えば、リチウム箔等のリチウム）は、通常他の導電体上に設けられている。この導電体をリチウム極集電体と呼称し、リチウムを導電体に設けた状態のものをリチウム極と呼称する場合がある。例えばリチウム金属を導電性多孔体上に形成することができる。このような導電体としては、ステンレスメッシュ等のリチウムイオン供給源と反応しない金属多孔体を用いることが好ましい。この導電体を負極集電体または正極集電体に電氣的に接続し、有機電解液を注入することにより、リチウム金属が溶出し、溶出したリチウムイオンが、時間の経過と共に負極電極層または正極電極層に移動し、負極電極層または正極電極層に吸蔵される。

【0028】

このような状態において、上記のように、負極電極層の表面に露出した金属部分を、それに対応するセパレータ部分と共に、被覆し絶縁化することにより、リチウムの析出を効果的に抑えることが可能になる。また、金属部分が直接有機電解液中に露出しなくなるので、その侵食を防止し得るようになる。

【0029】

この結果、充放電サイクルに伴う、負極電極層の表面の露出金属部分に起因するリチウムデンドライトが発生し難く、信頼性の高い有機電解質電池が得られる。

【0030】

本発明に係る露出金属部分は負極電極層の表面にある限り、どのような構成ものでも対象にし得るが、本発明は、負極用タブ端子がステッチングにより負極に接合されている場合に特に有用である。ただし、抵抗溶接、超音波溶接、コールドウェルド等のその他の端子接合方法が採用された場合でも、露出金属部分が負極電極層の表面にあれば、本発明を適用することが可能である。

【0031】

本発明に係る露出金属部分の材質については、銅、ニッケル、銅ニッケル合金、ステンレス等、電極層にリチウムイオンを担持させるタイプの有機電解質電池の負極集電体または負極端子に用いられるものであれば特に制限はない。

【0032】

絶縁性組成物は、一部負極や正極中に浸透した状態であってもよい。また、露出金属部分を完全に被覆していれば十分であり、露出金属部分以外の負極表面を被覆していてもよい。ただし、露出金属部分以外の負極表面を絶縁性組成物で被覆しても特段の利点はない。実用上は、1～3mmほどはみ出る程度までを容易に実現できよう。

【0033】

絶縁性組成物の正極電極層との接触については、絶縁性組成物の少なくとも一部が正極電極層に接し、あるいは、正極電極層に浸透していれば十分である場合もあるが、上記と同様に、正極、セパレータおよび負極からなる層の断面に直交する方向から有機電解質電池を見た場合に、正極電極層の表面のうち、露出金属部分に重なる部分が、絶縁性組成物により完全に被覆されていることが好ましい場合が多い。そうでないと対極を失った正極部分が残り、電界集中の原因となり得るからである。なお、本発明において、「接触」や「被覆」とは、対象物の対象面（例えば正極のセパレータと接する面）に単に接触している場合だけでなく、対象物（例えば正極）の内部にまで浸透している場合も含む概念である。

【0034】

本発明に係る有機電解質電池は例えば図3に示す断面構造のように、正極および負極がセパレータを介して捲回されたものであることが好ましい。図3では、正極電極層と正極集電体とを含んでなる正極18と、負極電極層と負極集電体とを含んでなる負極19とが、セパレータ13を挟んで捲回されており、負極19の最外部には、通常箔状のリチウム20が接合している（正確には、リチウム20は負極集電体に接合されている）。このリチウムは捲回体の中心部に設けてもよい。両者を併用してもよい。この捲回体が有機電解液中に浸漬されることにより有機電解質電池が形成される。リチウム20はある期間が経過すると負極内に吸蔵されて消失する。

10

20

30

40

50

【0035】

上記正極電極層を構成するものは、主として正極活物質である。正極活物質としては、リチウムイオンおよび／またはアニオンを可逆的に吸蔵できるものであれば特に限定されず、例えば活性炭、導電性高分子、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であってポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体（PAS）等を挙げることができる。また、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 Li_xFeO_2 等の $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ （Mは金属、二種類以上の金属でもよい）の一般式で表され得るリチウム含有金属酸化物、またはコバルト、マンガン、ニッケル等の遷移金属酸化物を用いることができる。

【0036】

上記負極電極層を構成するものは、主として負極活物質である。負極活物質としては、リチウムイオンを可逆的に吸蔵できるものであれば特に限定されず、例えば黒鉛、難黒鉛化炭素、易黒鉛化炭素、活性炭、芳香族系縮合ポリマーの熱処理物であってポリアセン系骨格構造を有するポリアセン系有機半導体（PAS）等を挙げることができる。

【0037】

本発明における正極電極層および負極電極層は、金属集電体上に成形されるが、その方法は特定されず既知の方法が使用できる。具体的には、電極活物質粉末、バインダおよび必要に応じて導電性粉末を水系または有機系溶媒中に分散させてスラリーとし、このスラリーを集電体に塗布後乾燥するかまたはこのスラリーを予めシート状に成形し、これを集電体に貼り付けることによって成形できる。ここで使用されるバインダとしては、例えばSBR等のゴム系バインダやポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。

【0038】

また、正極電極層や負極電極層は必要に応じてアセチレンブラック、グラファイト、金属粉末等の導電性材料を含んでもよい。これらの導電性材料は、上記のように電極活物質等と混合して用いる他に、予め金属集電体上にコーティングして導電層を形成させた後、その上から電極層を形成するようにしてもよい。このような場合には、正極が正極電極層と正極集電体と導電層とからなり、負極が負極電極層と負極集電体と導電層からなることになる。導電層は正極と負極のどちらか一方のみにあってもよい。

【0039】

本発明における集電体としては、一般に有機電解質電池等の用途で提案されている種々の材質を用いることができ、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス等、負極集電体には銅、ニッケル、ステンレス等をそれぞれ好適に用いることができる。形状は箔状、ネット状等、各種形状を選択できるが、特に負極電極層または正極電極層に予めリチウムイオンを吸蔵させる場合には、表裏面を貫通する孔を備えた材料、例えばエキスパンドメタル、パンチングメタル、金属網、発泡体、またはエッチングにより貫通孔を付与した多孔質箔、抄紙状のもの等が好ましく用いられる。このように表裏面を貫通する孔を備えた材料を集電体として用いると、図3に示したリチウムが溶解して生成したリチウムイオンが捲回の内部にある負極電極層や正極電極層まで容易に到達できる利点を得られる。これら表裏面を貫通する孔を備えた集電体に予め導電性材料をコーティングし、導電層を形成した後に電極層を形成する場合においても、導電層が微細な導電性粉末より形成されているため、リチウムイオンはこれら導電層を容易に通過することが可能である。

【0040】

本発明の正極、負極に接続されるタブ端子の材料としては、正極用端子としてアルミニウム、ステンレス等、負極用端子として銅、ニッケル、銅ニッケル合金、ステンレス等をそれぞれ好適に用いることができ、電池の形状や仕様に合わせてステッチング、抵抗溶接、超音波溶接、コールドウェルド等の方法で接続される。

【0041】

本発明に係る有機電解液には、有機溶媒に支持電解質を溶解してなる。この支持電解質は、有機電解質電池に使用できる公知の支持電解質から適宜選択することができるが、リチウムイオンを移送可能で高電圧でも電気分解を起こさず、リチウムイオンが安定に存在

できるものであれば好適に使用できる。このような支持電解質としては、例えば LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 等のリチウム塩を好適に用いることができる。

【0042】

上記有機溶媒は、有機電解質電池に使用できる公知の溶媒から適宜選択することができるが、非プロトン性有機溶媒電解質溶液を形成できる非プロトン性有機溶媒が好ましく使用できる。この非プロトン性有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられる。更にこれら非プロトン性有機溶媒の二種以上を混合した混合液を用いることもできる。

10

【0043】

上記有機電解液に対し、さらに第三成分として、電池の諸特性に効果のある公知の各種有機および／または無機添加剤を適宜選択して用いてもよい。

【0044】

本発明に係るセパレータとしては、有機電解液および電極活物質、本発明で用いられる絶縁性組成物等に対して耐久性のある連通気孔を有する電気伝導性のない多孔体等のうち、上記絶縁性組成物が浸透、通過、含浸できるものが用いられる。このセパレータの材質としては、セルロース（紙）、ポリエチレン、ポリプロピレン等が挙げられ、既知のものが使用できる。

20

【0045】

本発明に係る絶縁性組成物の絶縁性の程度については特に制限はなく、実際に使用できるかどうかで判断すればよい。例えば一般的に絶縁性を有すると称されるものの中から適宜選択すればよい。

【0046】

本発明に係る絶縁性組成物は、単一の物質からなっているいても複数の物質からなっているもよい。従って、絶縁性を有する物質や絶縁性を有する物質を含む混合物が本発明に係る絶縁性組成物に該当し得る。

【0047】

このような絶縁性組成物の組成には特に制限はなく、公知のものから適宜選択されるが、実用上、有機電解液および電極活物質等に対して耐久性があることが必要である。このような絶縁性組成物としては、エポキシ系、アクリル系、シリコン系、フェノール樹脂系、エステル樹脂系、合成ゴム系樹脂等が挙げられる。本発明に係る絶縁性組成物は「組成物」以外の呼称を有する場合もある。例えば「接着剤」と呼ばれるものも本発明に係る組成物の範疇に属し得る。硬化性樹脂を使用する場合、本絶縁性組成物は硬化済みの組成物に該当する。

30

【0048】

（有機電解質電池の製造方法）

本発明に係る有機電解質電池の製造方法によれば、

有機電解液、

40

正極電極層と正極集電体とを含んでなる正極、

負極電極層と負極集電体とを含んでなり、当該負極電極層の表面に露出した金属部分を有する負極および、

当該正極と負極との間に介在して当該正極と負極とを隔てるためのセパレータを含んでなり、

更に、

当該有機電解液がリチウム塩と非プロトン性有機溶媒とを含んでなり、

当該負極電極層がリチウムイオンを可逆的に吸蔵可能な物質を含んでなる、

有機電解質電池において、

当該露出金属部分を液状またはペースト状の絶縁性組成物で被覆した後、当該絶縁性組

50

成物が硬化する前に当該負極電極層に当該セパレータを重ね合わせるにより当該絶縁性組成物をセパレータ内に浸透させ、その後当該絶縁性組成物を硬化させることが含まれる。

【0049】

このようにすると、絶縁性組成物を硬化させることにより露出金属部分を被覆して絶縁すると同時に負極電極層とセパレータとが露出金属部分で固着される。

【0050】

また、絶縁性組成物の少なくとも一部がセパレータ表面（負極電極層と相対する面とは反対側の面）にまで達するため、正極電極層表面のうち、上記露出金属部分に対してセパレータを隔てて対向した部分も実質的に（すなわち、リチウムデンドライトの生成を抑制

10

【0051】

このようにして、本発明態様により、負極電極層の表面の露出金属部分に起因するリチウムデンドライトの析出を防止できる。また、露出金属部分の侵食を防止し得る。

【0052】

この結果、有機電解液がリチウム塩と非プロトン性有機溶媒とを含んでなり、負極電極層がリチウムイオンを可逆的に吸蔵可能な物質を含んでなる場合に、充放電サイクルに伴う、負極電極層の表面の露出金属部分に起因するリチウムデンドライトが発生し難く、信頼性の高い有機電解質電池を簡易な方法で実現でき、高電圧、高エネルギー密度を有し、かつ量産性、信頼性に優れた有機電解質電池を得ることができる。

20

【0053】

なお、本発明態様の方法により、上記物の発明態様である有機電解質電池を好ましく製造することができるが、上記発明態様である有機電解質電池自体は特定の製造方法により制限を受けるものではなく、本発明態様の方法以外の方法により製造されるものも含まれ得る。例えば、製造上の都合から、最初に、露出金属を絶縁性組成物で被覆するのではなく、露出金属部分に対してセパレータを隔てて対向した正極表面部分を絶縁性組成物で被覆するやり方でも、上記物の発明態様である有機電解質電池を得ることが可能であるが、そのような有機電解質電池も本発明の範疇に属する。

【0054】

本方法の発明態様は、具体的には、例えば、負極電極層の表面に露出した金属部分（例えば負極にステッチング接合されたタブ端子の花びら部分）に上記液状またはペースト状の絶縁性組成物を滴下または塗布して被覆した後、この絶縁性組成物が硬化する前に負極電極層にセパレータを重ね合わせるによりこの絶縁性組成物をセパレータ内に浸透させ、その後この絶縁性組成物を硬化させることにより金属部分を被覆、絶縁すると同時に負極電極層とセパレータとを固着することで実現できる。

30

【0055】

この際、負極電極層にセパレータを重ね合わせ、更にその上に正極電極層を重ね合わせておけば、絶縁性組成物を正極まで浸透させることができるので、正極電極層表面のうち、上記露出金属部分に対してセパレータを隔てて対向した部分をより十分な被覆状態に置くことができ、好都合である。

40

【0056】

この工程を図4、図5を用いて説明する。液状またはペースト状の絶縁性組成物41は、負極電極層12の表面に露出した金属面16を被覆するように滴下または塗布される。続いてこの絶縁性組成物41が硬化する前にセパレータ13を重ね合わせるにより、絶縁性組成物はセパレータ内13に浸透する。この時、絶縁性組成物が硬化する前に更に正極電極層10を重ね合わせ、この絶縁性組成物を正極電極層にまで浸透させてもよい。ただし、図5には、絶縁性組成物が正極電極層まで浸透した様子は描かれていない。なお、図5では、絶縁性組成物が、正極、セパレータおよび負極からなる層の断面に直交する方向から有機電解質電池を見た場合に、正極電極層の表面のうち、露出金属部分に重なる部分が、絶縁性組成物により完全に被覆されている場合を描いているが、露出金属部分に

50

重なる部分が部分的に被覆されている場合も本発明の範疇に属することはこれまで述べた通りである。

【0057】

重ね合わせには圧着を採用してもよい。絶縁性組成物の硬化方法については、絶縁性組成物の種類や工程上の都合により、自然硬化、加熱硬化、紫外線硬化等任意の方法を選ばせることができる。また、二液性の絶縁性組成物を順次滴下し、反応硬化させてもよい。この絶縁性組成物の浸透、硬化した領域には有機電解液が侵入できないため、あるいは侵入しがたいため、図1で示したような電界の集中やリチウムデンドライトの生成を防ぐことが可能となる。

【0058】

なお、本方法の発明態様における、構成要素の特徴や属性は上記有機電解質電池の発明態様における構成要素の特徴や属性と同様に考えることができる。すなわち、正極および負極がセパレータを介して捲回されること、負極用タブ端子がステッチングにより前記負極に接合されること、および正極集電体および負極集電体がそれぞれ表裏面を貫通する孔を有すること、は、本発明態様の好ましい形態である。

【0059】

ただし、上記物の発明態様においては、絶縁性組成物が硬化後等のように、使用温度下では流動性を失ったものであるのに対し、本発明態様については、絶縁性組成物が液状またはペースト状であることという要件が加わる。典型的には未硬化の組成物である。これは上記含浸や浸透を可能とするための要件である。従って、実際に使用した場合に、セパレータへの含浸工程における温度において所望の含浸状態や含浸速度が得られれば、本発明態様に係る「液状またはペースト状」の要件を満たしていると考えることができる。

【0060】

以下具体的な実施例を比較例と共に説明する。なお、評価に使用した特性は次の方法によって得た。

【0061】

(セル容量)

セルを充放電試験装置(東洋システム株式会社製)に接続し、5 Aの定電流でセル電圧が3.6 Vになるまで充電し、その後3.6 Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1分間行った。次いで、5 Aの定電流でセル電圧が1.9 Vになるまで放電した時の容量(mAh)をセル容量とした。測定は25℃下で行った。

【0062】

(内部抵抗)

セルを1.9 Vまで放電した状態で、ミリオームハイテスタ(日置電機株式会社製)に接続し、1 KHzの交流内部抵抗を測定した。測定は25℃下で行った。

【実施例】

【0063】

[実施例1]

(正極の作製)

市販の比表面積が1950 m²/gの活性炭粉末100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解した溶液とを十分に混合することにより正極電極層用スラリーを得た。

【0064】

次に、厚さ35 μm(気孔率50%)のアルミニウム製エキスパンドメタル(日本金属工業株式会社製)の片面に非水系のカーボン系導電塗料(日本アチソン株式会社製:EB-815)をスプレー方式にてコーティングし、乾燥することにより導電層が形成された正極用集電体を得た。全体の厚み(集電体厚みと導電層厚みの合計)は45 μmであり、集電体の貫通孔はほぼ導電塗料により閉塞された。なお、この導電塗料よりなる導電層はリチウムイオンを容易に通過させるので、集電体の貫通孔が導電塗料により閉塞されたことはリチウムイオンの拡散の妨げにはならない。

【0065】

上記正極電極層用スラリーをロールコーターにて正極集電体の導電塗料が形成された面に塗布、成形し、プレス後正極全体の厚さが175 μm の正極を得た。

【0066】

(負極の作製)

厚さ0.5 mmのフェノール樹脂成形板をシリコンユニット電気炉中に入れ、窒素気流中で40 $^{\circ}\text{C}$ /時間の速度で昇温して、660 $^{\circ}\text{C}$ まで熱処理を行い、板状のポリアセン系の有機物(PAS)を得た。かくして得られたPASをナイロンボールミルで粉碎しPAS粉末を得た。このPAS粉末の燃焼法によるH/C(水素と炭素のモル比)は0.21であった。

10

【0067】

次に、上記PAS粉末100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン80重量部に溶解した溶液とを十分に混合することにより負極電極層用スラリーを得た。このスラリーを厚さ32 μm (気孔率50%)の銅製エキスパンドメタル(日本金属工業株式会社製)の片面にダイコーターにて成形し、プレス後負極全体の厚さ(片面の負極電極層厚さと負極集電体厚さの合計)が82 μm の負極を得た。この銅製エキスパンドメタルが表裏面に貫通する孔を有する集電体に該当する。

【0068】

(電極捲回素子の作製)

厚さ175 μm の正極を幅3.0 $\times$ 長さ56.0 cm^2 にカットし、アルミニウム製のタブ端子を電極層が形成されていない側の正極集電体面上に配置し、ステッチングによりタブ端子を正極に接合した。

20

【0069】

また、厚さ82 μm の負極を幅3.2 $\times$ 長さ58.0 cm^2 にカットし、銅ニッケル合金(ニッケル含有量43重量%)製のタブ端子(リード線部は錫メッキCP線)を電極層が形成されていない側の負極集電体面上に配置し、ステッチングによりタブ端子を負極に接合した。

【0070】

上記負極に接合されたタブ端子は負極電極層表面にステッチングによる花びらを形成していた。この花びらを被覆するように一液性エポキシ系絶縁性組成物を滴下し、絶縁性組成物が硬化する前に、厚さ35 μm のセルローズ繊維性セパレータを介して、正極、負極の各タブ端子が同じ捲回の断面側に来るように正極と負極とを設置し、負極電極層が対向する正極電極層を包括するよう、また最外周がセパレータとなるよう捲回しテープ止めして電極捲回素子を3本作製した。これらの電極捲回素子を180 $^{\circ}\text{C}$ で12時間、真空乾燥することにより、素子を乾燥すると同時に絶縁性組成物を完全硬化させた。

30

【0071】

(電池の作製)

リチウム極として、リチウム金属箔(136 μm 、3.0 $\times$ 4.0 cm^2 、400 mAh/g 相等)をリチウム極集電体としての厚さ32 μm (気孔率50%)の銅製エキスパンドメタルに圧着したものをを用い、このリチウム極を電極捲回素子の巻き止めテープに重ねないように、かつリチウム極のリチウム金属面が内側になるよう最外周に配置させ、リチウム極集電体の端子溶接部と負極集電体の端子溶接部を抵抗溶接し、三極捲回素子を得た。

40

【0072】

上記三極捲回素子を外径18 mm(直径)、高さ40 mmのアルミニウム製外装缶の内部へ挿入し、有機電解液として、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒中に、1モル/Lの濃度にLiPF₆を溶解した溶液を真空含浸させた後、ブチルゴム製のキャップを被せて外装缶をかしめることにより円筒型のリチウムイオンキャパシタセルを3セル組み立てた。

【0073】

50

(電池の特性評価)

セル組立て後20日間放置後に1セルを分解し、リチウム金属が完全に無くなっていることを確認した。残りの2セルにつき、5Aの定電流でセル電圧が3.6Vになるまで充電し、その後3.6Vの定電圧を印加する定電流-定電圧充電を1分間行った。次いで、5Aの定電流でセル電圧が1.9Vになるまで放電した。この3.6V-1.9Vのサイクルを10万回繰り返した。サイクル前後のセル容量、内部抵抗を評価した結果を表1に示す。データは2セルの平均である。

【0074】

その後セルを分解し、負極用タブ端子のステッチ部分を観察した。その結果、ステッチ部周辺へのリチウムの析出はなく、長時間使用してもショートや容量劣化が生じないものであることが判明した。

10

【0075】

また、ステッチの花びら部分はセパレータと接着されており、ステッチ部分の侵食もなく、タブ端子と負極間の接続も強固に保たれていた。

【0076】

[比較例1]

負極電極層表面にステッチングにより形成されたタブ端子の花びらを絶縁性組成物で被覆する代わりにPPS(ポリフェニレンスルフィド)製の絶縁性シールテープを貼って被覆した以外は、実施例1と同様にして3セルの電池組立てを行った。セル組立て後20日間放置後に1セルを分解し、リチウム金属が完全に無くなっていることを確認した。残りの2セルにつき同様の充放電サイクルを行った。サイクル前後のセル容量、内部抵抗を評価した結果を表1に示す。ただしデータは2セルの平均である。その後セルを分解し、負極用タブ端子のステッチ部分を観察した。その結果、タブ端子と負極間の接続は強固に保たれていたものの、負極電極層表面の絶縁性シールテープ周縁部に僅かながらリチウムデンドライトの痕跡が認められた。すなわち、この電池は、長時間使用すれば、ショートや容量劣化が生じる可能性があることが判明した。

20

【0077】

[比較例2]

負極電極層表面にステッチングにより形成されたタブ端子の花びらを絶縁物で被覆しなかったこと以外は、実施例1と同様にして3セルの電池組立てを行った。セル組立て後20日間放置後に1セルを分解し、リチウム金属が完全に無くなっていることを確認した。残りの2セルにつき同様の充放電サイクルを行った。サイクル前後のセル容量、内部抵抗を評価した結果を表1に示す。ただしデータは2セルの平均である。その後セルを分解し、負極用タブ端子のステッチ部分を観察した。その結果、表1に示す通り、セル容量が大幅に低下するとともに内部抵抗が大幅に上昇していた。また、セルの分解の結果、負極電極層表面の花びら部分に多量のリチウムデンドライトが析出していた。また負極はステッチ部分が侵食され、タブ端子と負極間の接続も弱くなっていた。これらの状況より、デンドライトの析出および侵食によってステッチ部分の接続強度が弱められて接続部分の接触抵抗が増大し、その結果、セルの内部抵抗の上昇と、それに伴う容量の低下が起こったものと考えられる。また、このまま更にサイクルを継続すれば、デンドライトが成長してショートに至る可能性があることが判明した。

30

40

【0078】

上記試験結果が示すように、負極電極層の表面に露出した金属部分を絶縁性組成物で被覆し、同絶縁性組成物の硬化前に負極電極層にセパレータを重ね合わせた後、絶縁性組成物を硬化させることにより、信頼性、量産性に優れた有機電解質電池が得られる。

【0079】

【表 1】

	負極タブ端子 ステッチ部 シール方法	1 サイクル目		10 万サイクル目		サイクル後のス テッチ部へのリ チウム析出
		セル容量 (mAh)	内部抵抗 (mΩ)	セル容量 (mAh)	内部抵抗 (mΩ)	
実施例 1	絶縁性接着剤	20.7	41	18.1	46	なし
比較例 1	絶縁性テープ	20.6	41	17.8	51	僅かに析出
比較例 2	未処理	21.0	42	12.3	108	多量に析出

10

【図面の簡単な説明】

【0080】

【図 1】ステッチの様子を説明するための模式図である。

【図 2】負極電極層の表面に露出した金属部分を絶縁性のシールテープで被覆した場合の模式図である。

【図 3】本発明に係る捲回体の模式的断面図である。

【図 4】負極電極層の表面に露出した金属部分に絶縁性組成物を滴下、被覆した状態を説明するための模式図である。

【図 5】絶縁性組成物の上からセパレータ、正極電極層を重ね合わせた状態を説明するための模式図である。

20

【図 6】負極電極層の表面に露出した金属部分を絶縁性のシールテープで被覆し、更に、その被覆部分に対してセパレータを隔てて対向した正極表面部分も絶縁性のシールテープで被覆した場合の模式図である。

【図 7】正極 18 と負極との間に介在するセパレータ 13 中の絶縁性組成物が、正極、セパレータおよび負極からなる層の断面に直交する方向から見た場合に、負極の露出金属部分を完全に覆うように露出金属部分と接触しており、また、正極電極層とも完全に接触している様子を示す図である。

【符号の説明】

【0081】

- 1 タブ端子
- 2 タブ端子圧扁部
- 3 タブ端子丸棒部
- 4 タブ端子 CP 線部
- 5 電極集電体
- 6 電極層
- 7 ステッチの方向
- 8 返り部分（花びら）
- 9 正極集電体
- 10 正極電極層
- 11 負極集電体
- 12 負極電極層
- 13 セパレータ
- 14 絶縁性シールテープ
- 14' 絶縁性シールテープ
- 15 電界の集中する位置
- 16 露出金属部分
- 17 正極電極層表面のうち露出金属部分に対してセパレータを隔てて対向した部分
- 18 正極
- 19 負極
- 20 リチウム

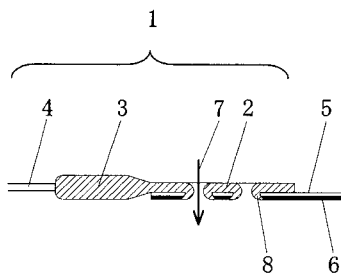
30

40

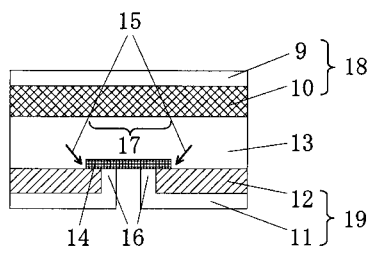
50

- 4 1 絶縁性組成物
7 1 絶縁性組成物

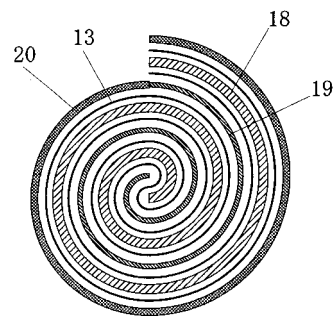
【図 1】



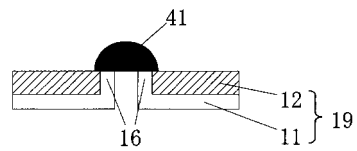
【図 2】



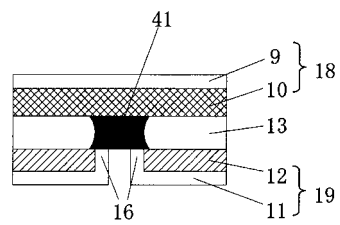
【図 3】



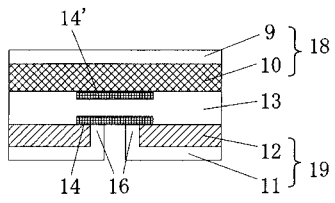
【図 4】



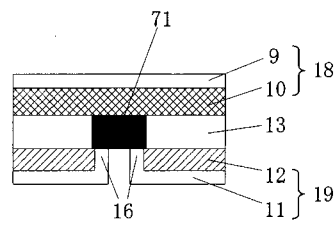
【図 5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
H 0 1 G	9/016	(2006.01)	H 0 1 G	9/00	3 0 1 A
			H 0 1 G	9/00	3 0 1 F

(72)発明者 田口 智洋

長野県上田市大字住吉 5 8 7 - 3 昭栄エレクトロニクス株式会社内

Fターム(参考) 5H021 AA06 BB12 CC02

5H029	AJ02	AJ03	AJ05	AJ12	AJ13	AJ14	AK02	AK03	AK08	AK16
	AL06	AL07	AL16	AM02	AM03	AM04	AM07	BJ02	BJ14	CJ05
	CJ07	CJ22	CJ23	DJ04	DJ05	DJ07	DJ14	EJ01	EJ04	EJ12
5H043	AA04	AA07	AA19	BA19	CA03	CA12	EA02			



TRANSLATOR CERTIFICATION

Date: December 5, 2024

To whom it may concern:

I, Frank McGee, a translator fluent in the Japanese and English languages, on behalf of Morningside Translations, do solemnly and sincerely declare that the following is, to the best of my knowledge and belief, a true and correct translation of the documents listed below in a form that reflects the intention and meaning of the original text.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code.

Document designated as: JP2008171593A (Aoki)

Frank McGee

QUESTEL CONFIDENTIAL

4001 S 700 East, Suite 500 #B17
Salt Lake City, UT 84107