

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 電極と、

前記第 1 電極と電氣的に接続し第 1 活物質と支持塩とを含み流動可能な第 1 活物質流体と、

第 2 活物質を含んで形成され、前記第 1 活物質流体に浸漬されるか前記第 1 活物質流体を収容する構造体を含み、前記第 1 活物質流体と該構造体との間にイオン伝導性及び絶縁性を有する分離膜が形成されている第 2 電極と、

を備えた二次電池。

【請求項 2】

前記第 2 電極は、複数の有底孔が形成され該有底孔に前記第 1 活物質流体を収容する前記構造体である、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 3】

前記第 2 電極は、断面が矩形状の前記有底孔が形成されている、請求項 2 に記載の二次電池。

【請求項 4】

前記第 2 電極は、前記有底孔の底面に前記第 1 活物質流体の充填に用いる充填孔が形成されている、請求項 2 又は 3 に記載の二次電池。

【請求項 5】

前記第 1 電極は、前記有底孔の開口に挿入される集電端子を有する、請求項 2 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 6】

前記第 2 電極は、前記第 2 活物質が電氣的に接続した状態で所定形状に成形された前記構造体を含み、前記第 1 活物質流体に浸漬されている、請求項 1 に記載の二次電池。

【請求項 7】

前記第 2 電極は、前記第 1 活物質流体が入り込む空間が形成されている、請求項 6 に記載の二次電池。

【請求項 8】

前記第 1 電極は、正極であり、

前記第 1 活物質流体には、前記第 1 活物質として正極活物質を含み、更に導電材が含まれており、

前記第 2 電極は、負極である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 9】

前記第 1 電極は、負極であり、

前記第 1 活物質流体には、前記第 1 活物質として負極活物質が含まれており、

前記第 2 電極は、正極であり、前記構造体には更に導電材を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【請求項 10】

前記第 1 活物質流体には、リチウムを含む支持塩と非水系電解液とが含まれ、

前記分離膜は、リチウムイオンを伝導する、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、二次電池としては、例えば、正極活物質を含む合材を正極集電体に形成し、負極活物質を含む合材を負極集電体に形成し、電解液を含むセパレータを介してこれらを捲回したリチウムものが提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。この二次電池では、電

10

20

30

40

50

解液の面内方向の移動を規制することにより電池特性の低下をより抑制している。ところで、近年、二次電池の高容量化が望まれているところである。電池容量を増加させるには、活物質層の厚さを厚くする必要があるが、このように電極を高厚膜化すれば、電解液の厚さ方向の流れ道が長くなり、厚さ方向の電解質の濃度勾配を緩和しにくくなる。また、このような二次電池としては、例えば、剣山状の正負極を重ね合わせてその間に電解液を介在させる構造の二次電池が提案されている（例えば、非特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2014-229544 号公報

10

【非特許文献】

【0004】

【非特許文献 1】全固体二次電池の開発（サイエンス&テクノロジー社）、P114～119

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、上述の特許文献 1 のリチウム二次電池では、電極面方向の電解液の拡散については考慮されているが、厚さ方向（深さ方向）については、考慮されていなかった。また、上述の非特許文献 1 のリチウム二次電池は、新規構造の提案はされているものの、製造上の技術的課題が多く、いまだ実現できていない。このため、例えば、電池容量をより高めるなど、電池特性をより向上することが求められていた。

20

【0006】

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、電池特性をより向上することができる新規な二次電池を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、電子の移動距離については長くなることを許容しつつ、キャリアのイオンが移動する距離をできるだけ縮める新規な電極構造とすると、電池特性をより向上することができることを見だし、本発明を完成するに至った。

30

【0008】

即ち、本明細書で開示する二次電池は、

第 1 電極と、

前記第 1 電極と電氣的に接続し第 1 活物質と支持塩とを含み流動可能な第 1 活物質流体と、

第 2 活物質を含んで形成され、前記第 1 活物質流体に浸漬されるか前記第 1 活物質流体を収容する構造体を含み、前記第 1 活物質流体と該構造体との間にイオン伝導性及び絶縁性を有する分離膜が形成されている第 2 電極と、

を備えたものである。

40

【発明の効果】

【0009】

この二次電池では、電池特性をより向上する新規な二次電池を提供することができる。この二次電池では、第 2 活物質を含む第 2 電極と第 1 活物質を含む第 1 活物質流体が分離膜を介して至近距離に配置されるため、イオン伝導率、イオン輸率が低くても、より高い電池特性を示すことができる。また、第 1 活物質が流体中に含まれて流動するため、電極の厚さにかかわらず上記効果を得ることができる。従来の積層電極（図 4 参照）では、各活物質層の厚膜化を図ると、非水系電解液のイオン輸率などが低いことに起因し、深さ方向に塩濃度の濃淡が生じることがある。本明細書で開示する二次電池は、このような塩濃度の不具合などを解消することができ、その結果、耐久性の向上や電池容量の低下抑制な

50

どの効果を得ることができるかと推察される。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】二次電池10の一例を示す模式図。

【図2】二次電池10Bの一例を示す模式図。

【図3】二次電池10Cの一例を示す模式図。

【図4】従来の積層電極を備えた二次電池110の一例を示す模式図。

【発明を実施するための形態】

【0011】

次に、本実施形態で開示する二次電池について図面を用いて説明する。図1は、二次電池10の一例を示す模式図である。二次電池10は、第1電極14と、第1活物質流体13と、第2電極18とを備えている。この二次電池10は、第1電極14が正極であり、第1活物質流体13には第1活物質として正極活物質と更に導電材が含まれており、第2電極18が負極であるものとしてもよい。あるいは、この二次電池10は、第1電極14が負極であり、第1活物質流体13には第1活物質として負極活物質が含まれており、第2電極18が正極であり更に導電材を含むものとしてもよい。ここでは、説明の便宜のため、第1電極14が正極であり、第2電極18が負極であり、リチウムイオンをキャリアとするリチウム二次電池をその主たる一例として以下説明する。

【0012】

第1電極14は、第1集電体11と、集電端子12と、第1活物質流体13とにより構成されている。第1集電体11は、導電性を有する材質で形成されている。第1集電体11としては、例えば、カーボンペーパー、アルミニウム、銅、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、鉄、白金、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラスなどのほか、接着性、導電性及び耐酸化（還元）性向上の目的で、アルミニウムや銅などの表面をカーボン、ニッケル、チタン、銀、白金、金などで処理したものも用いることができる。集電体の形状については、例えば、箔状、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体などが挙げられる。第1集電体11の厚さ T' は、例えば $500\mu\text{m} \sim 1\text{cm}$ としてもよい。第1集電体11には、有底孔23の開口に挿入される集電端子12がその下面側に配設されている。この集電端子12は、導電性を有する材質であればよく、第1集電体11と同じ材質としてもよいし、第1集電体11と異なる材質としてもよい。

【0013】

第1活物質流体13は、第1電極14と電氣的に接続し第1活物質と支持塩とを含む流動可能な流体である。第1活物質は固体活物質であり、第1活物質流体13は電解液を含むスラリーであるものとしてもよい。この第1活物質流体13には、導電材を更に含むものとしてもよい。第1活物質は、例えば、リチウムと遷移金属とを有する化合物、例えば、リチウムと遷移金属元素とを含む酸化物や、リチウムと遷移金属元素とを含むリン酸化合物などが挙げられる。具体的には、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{MnO}_2$ ($0 < x < 1$ など、以下同じ) や $\text{Li}_{(1-x)}\text{Mn}_2\text{O}_4$ などとするリチウムマンガン複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2$ などとするリチウムコバルト複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{NiO}_2$ などとするリチウムニッケル複合酸化物、基本組成式を $\text{Li}_{(1-x)}\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ($a > 0$ 、 $b > 0$ 、 $c > 0$ 、 $a + b + c = 1$) などとするリチウムコバルトニッケルマンガン複合酸化物、基本組成式を LiV_2O_3 などとするリチウムバナジウム複合酸化物、基本組成式を V_2O_5 などとする遷移金属酸化物などを用いることができる。また、基本組成式を LiFePO_4 とするリン酸鉄リチウム化合物などを正極活物質として用いることができる。これらのうち、リチウムコバルトニッケルマンガン複合酸化物、例えば、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ や $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ などが好ましい。なお、「基本組成式」とは、他の元素、例えば、AlやMgなどの成分を含んでもよい趣旨である。第1活物質の平均粒径は、例えば、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下の範囲であることがより好ましい。このような範囲では、流

動性がよい。第1活物質の添加量は、第1活物質流体13の全体の体積に対して30体積%以上75体積%以下の範囲であることが好ましく、60体積%以上70体積%以下の範囲であることがより好ましい。このような範囲では、電池容量を好適なものとすることができる。ここで、活物質などの粉体の平均粒径は、粉体を電子顕微鏡（SEM）観察し、この観察画像に含まれる粉体粒子の直径を測定して平均した値とする。

【0014】

導電材は、電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛）や人造黒鉛などの黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウィスカ、ニードルコークス、炭素繊維、金属（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金など）などの1種又は2種以上を混合したものを用いることができる。これらの中で、導電材としては、カーボンブラック及びアセチレンブラックが好ましい。導電材の平均粒径は、例えば、 $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下の範囲であることがより好ましい。このような範囲では、流動性がよい。導電材の添加量は、第1活物質流体13の全体の体積に対して5体積%以上30体積%以下の範囲であることが好ましく、10体積%以上20体積%以下の範囲であることがより好ましい。このような範囲では、電池容量の低下を抑制し、導電性を十分に付与することができる。

【0015】

第1活物質流体13に含まれる電解液の溶媒は、例えば、非水電解液の溶媒などが挙げられる。この溶媒としては、例えば、カーボネート類、エステル類、エーテル類、ニトリル類、フラン類、スルホラン類及びジオキソラン類などが挙げられ、これらを単独又は混合して用いることができる。具体的には、カーボネート類としてエチレンカーボネートやプロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネートなどの環状カーボネート類や、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルー n -ブチルカーボネート、メチルー t -ブチルカーボネート、ジ- i -プロピルカーボネート、 t -ブチルー i -プロピルカーボネートなどの鎖状カーボネート類、 γ -ブチラクトン、 γ -バレロラクトンなどの環状エステル類、ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酪酸メチルなどの鎖状エステル類、ジメトキシエタン、エトキシメトキシエタン、ジエトキシエタンなどのエーテル類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、などのフラン類、スルホラン、テトラメチルスルホランなどのスルホラン類、1,3-ジオキソラン、メチルジオキソランなどのジオキソラン類などが挙げられる。このうち、環状カーボネート類と鎖状カーボネート類の組み合わせが好ましい。この組み合わせによると、充放電の繰り返しでの電池特性を表すサイクル特性が優れているばかりでなく、電解液の粘度、得られる電池の電気容量、電池出力などをバランスの取れたものとすることができる。

【0016】

第1活物質流体13に含まれる支持塩は、例えば、二次電池10のキャリアであるイオンを含む。この支持塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiSbF_6 、 LiSiF_6 、 LiAlF_4 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、 LiAlCl_4 などが挙げられる。このうち、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 などの無機塩、及び LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ などの有機塩からなる群より選ばれる1種又は2種以上の塩を組み合わせることで電気特性の点から見て好ましい。この支持塩は、電解液中の濃度が 0.1mol/L 以上 5mol/L 以下であることが好ましく、 0.5mol/L 以上 2mol/L 以下であることがより好ましい。支持塩を溶解する濃度が 0.1mol/L 以上では、十分な電流密度を得ることができ、 5mol/L 以下では、電解液をより安定させることができる。

【0017】

第2電極18は、第2集電体15と、構造体16と、分離膜17とにより構成されてい

10

20

30

40

50

る。第2集電体15は、導電性を有する材質で形成されている。この第2集電体15は、例えば、第1集電体11で挙げた材質や形状のいずれかで形成されているものとしてもよい。第2集電体15の厚さTも第1集電体11の厚さT'と同様の範囲とすることができる。また、第2電極18には、第1活物質流体13の充填に用いる充填孔19が形成されている。この充填孔19は、有底孔23に第1活物質流体13が充填されたのち塞がれるものとしてもよい。図1では、第2集電体15が有底孔23の底面22としているが、これに限定されず、構造体16に充填孔が形成された底面22があり、この底面22と連通する充填孔19が第2集電体15に形成されているものとしてもよい。構造体16は、隔壁21により複数の有底孔23が形成された構造を有する。構造体16は、第2活物質を含んで形成された導電性を有する部材である。この構造体16は、第1活物質流体13との接触面積が大きくなるよう、多数の有底孔23が形成されている。この構造体16は、ハニカム構造体としてもよい。有底孔23には、第1活物質流体13が収容されている。構造体16は、断面が矩形状の有底孔23が形成されている。なお、有底孔23の長手方向に直交する断面形状は、隔壁21との体積比率を好適にする形状が好ましく、例えば、断面が多角形状であることが好ましく、そのうち、矩形、六角形などが好ましい。有底孔23の開口の一辺の長さAは、例えば、50 μ m以上1000 μ m以下の範囲であることが好ましく、100 μ m以上250 μ m以下の範囲であることがより好ましい。また、隔壁21の厚さB、Cは、例えば、20 μ m以上200 μ m以下の範囲であることが好ましく、30 μ m以上60 μ m以下の範囲であることがより好ましい。このような範囲では、第1活物質と第2活物質とのバランスが好適である。有底孔23の長手方向の長さLは、二次電池10の電池容量など、電池設計に応じて適宜定めるものとすればよい。

【0018】

この構造体16は、第2活物質を含んで形成されているが、第2活物質が導電性を有さない場合は、例えば炭素質材料などの導電性を有する導電材と混合して成形したものとしてもよい。この構造体16は、例えば、第2活物質と、必要に応じて導電材と、結着剤とを混合し成形したものとしてもよい。導電材としては、第1活物質流体13で説明したものをを用いることができる。第2活物質としては、例えば、キャリアであるリチウムを吸蔵放出可能な材料が挙げられる。第2活物質は、例えば、リチウム、リチウム合金、スズ化合物などの無機化合物、リチウムイオンを吸蔵・放出可能な炭素質材料、複数の元素を含む複合酸化物、導電性ポリマーなどが挙げられる。炭素質材料は、例えば、コークス類、ガラス状炭素類、グラファイト類、難黒鉛化性炭素類、熱分解炭素類、炭素繊維などが挙げられる。このうち、人造黒鉛、天然黒鉛などのグラファイト類が好ましい。複合酸化物としては、例えば、リチウムチタン複合酸化物やリチウムバナジウム複合酸化物などが挙げられる。結着材は、第2活物質粒子や導電材粒子を繋ぎ止めて所定の形状を保つ役割を果たすものであり、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、或いはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレンプロピレンジエンモノマー（EPDM）ゴム、スルホン化EPDMゴム、天然ブチルゴム（NBR）等を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。また、水系バインダーであるセルロース系やスチレンブタジエンゴム（SBR）の水分散体等を用いることもできる。構造体16において、第2活物質の含有量は、構造体16の実体積全体（有底孔23の体積を除く）に対して60体積%以上90体積%以下の範囲であることが好ましく、70体積%以上80体積%以下の範囲であることがより好ましい。また、導電材の含有量は、構造体16の実体積全体に対して0体積%以上30体積%以下の範囲であることが好ましく、0体積%以上20体積%以下の範囲であることがより好ましい。また、結着材の含有量は、構造体16の実体積全体に対して0.1体積%以上5体積%以下の範囲であることが好ましく、0.2体積%以上1体積%以下の範囲であることがより好ましい。

【0019】

この第2電極の構造体16には、第1活物質流体13と構造体16との間にイオン伝導性及び絶縁性を有する分離膜17が形成されている。この分離膜17は、キャリアである

リチウムイオンを伝導するものとする。また、この分離膜 17 は、第 1 活物質流体 13 と第 2 集電体 15 との間の全体、及び第 1 活物質流体 13 と構造体 16 との間の全体に形成されており、第 1 電極 14 と第 2 電極 18 との短絡を防止している。分離膜 17 は、イオン伝導性と絶縁性とを有するポリマーが好適である。この分離膜 17 は、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVdF) とヘキサフルオロプロピレン (HFP) との共重合体や、ポリメタクリル酸メチル (PMMA)、及び PMMA とアクリルポリマーとの共重合体などが挙げられる。例えば、PVdF と HFP との共重合体では、電解液の一部がこの膜を膨潤ゲル化し、イオン伝導膜となる。この分離膜 17 の厚さ t は、例えば、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $5\ \mu\text{m}$ 以上であるものとしてもよい。厚さ t が $0.5\ \mu\text{m}$ 以上では、絶縁性を確保する上で好ましい。また、分離膜 17 の厚さ t は、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。厚さ t が $20\ \mu\text{m}$ 以下では、イオン伝導性の低下を抑制できる点で好ましい。このような範囲では、イオン伝導性及び絶縁性が好適である。この分離膜 17 の形成は、例えば、原料を含む溶液へ構造体 16 を浸漬させるか、有底孔 23 に原料を含む溶液を供給させて有底孔 23 の表面に原料を形成させたのち、重合させるものとしてもよい。

【0020】

電池ケース 20 は、第 1 電極 14、構造体 16 などを収容する部材である。この電池ケース 20 は、第 1 電極 14 と第 2 電極 18 とが短絡せず、構造体 16 などを保護できる強度を有するものとするればどのような材質を採用してもよいが、例えば、絶縁性の樹脂などとしてもよい。二次電池 10 の形状は、特に限定されないが、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、扁平型、角型などが挙げられる。

【0021】

以上詳述した二次電池 10 では、第 2 活物質を含む第 2 電極 18 と第 1 活物質を含む第 1 活物質流体 13 が分離膜 17 を介して至近距離に配置されるため、イオン伝導率、イオン輸率が低くても、キャリアであるイオンの移動距離が短く、より高い電池特性を示すことができる。また、第 1 活物質が流体中に含まれて流動するため、電極の厚さにかかわらず上記効果を得ることができる。図 4 は、従来の積層電極を備えた二次電池 110 の一例を示す模式図である。この二次電池 110 は、第 1 集電体 111 と第 1 活物質層 113 とを有する第 1 電極 114 と、第 2 集電体 115 と第 2 活物質層 116 とを有する第 2 電極 118 と、第 1 電極 114 と第 2 電極 118 との間に配設されたセパレータ 117 とを備える。このような二次電池 110 では、各第 1 活物質層 113 や第 2 活物質層 116 の厚膜化を図ると、キャリアのイオン移動距離が長くなることや（白抜き矢印参照）、非水系電解液のイオン輸率などが低いことに起因し、深さ方向に塩濃度の濃淡が生じることがある。これに対して、二次電池 10 では、第 1 活物質と第 2 活物質とが至近距離にあるため、電極の膜厚方向の塩濃度のムラが少なく、急速充電することができる。また、イオン伝導率が低い電解液においても高出力が可能である。また、電極面方向の液流れにより発生しうる面内の濃度ムラが少なく、耐久性を向上することができる。できるだけ多くの活物質を電池反応に寄与することができるため、電池容量をより高めることができ、また、金属リチウムの析出なども抑制できるため、安全性も向上する。また、超厚膜の電極とすることが可能であり、エネルギー密度をより高めることができる。また、電極合材を集電体に塗工する必要がないため、プロセスコストをより低減することができる。

【0022】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【0023】

例えば、上述した実施形態では、隔壁 21 により有底孔 23 を形成した構造体 16 としたが、第 1 活物質流体 13 との接触面積を大きくすることができる構造であれば、特にこれに限定されない。図 2 は、別の二次電池 10B の一例を示す模式図である。この二次電池 10B は、第 2 電極 18 が第 2 活物質が電氣的に接続した状態で所定形状に成形された構造体 16B を含み、構造体 16B が第 1 活物質流体 13 に浸漬されている構造を有する

。構造体 16B は、第 2 活物質同士が電氣的に接続された網目構造を有する。この構造体 16B は、第 1 活物質流体 13 に浸漬されている。第 2 活物質同士の間には、空間 25 が形成され、この空間 25 の内部にも第 1 活物質流体 13 が充填されている。また、分離膜 17 は、第 1 活物質流体 13 と構造体 16B との間の全体、及び第 1 活物質流体 13 と第 2 集電体 15 との間の全体に形成されている。このような構造の二次電池 10B においても、イオンの移動距離をより短くすることができ、上述した二次電池 10 と同様の効果を得ることができる。

【0024】

あるいは、二次電池 10C に示す構造体 16C、16D、16E を備えたものとしてもよい。図 3 は、別の二次電池 10C の一例を示す模式図である。この二次電池 10C は、第 2 活物質粒子が積層した柱状の構造体 16C や、第 2 活物質粒子が積層し空間 25 を有する構造体 16D や、柱状に成形された構造体 16E などを用意する。なお、二次電池 10 は、構造体 16C ～ 16E のうちいずれか 1 つの構造を有するものとしてもよいし、いずれか 2 以上の構造を有するものとしてもよい。このような構造の二次電池 10C においても、イオンの移動距離をより短くすることができ、上述した二次電池 10 と同様の効果を得ることができる。

【0025】

上述した二次電池 10 では、第 1 電極 14 を正極とし、第 2 電極 18 を負極としたが、特にこれに限定されず、第 1 電極 14 を負極とし、第 2 電極 18 を正極としてもよい。また、上述した実施形態では、二次電池 10 のキャリアをリチウムイオンとしたが、とくにこれに限定されず、ナトリウムイオンやカリウムイオンなどのアルカリイオン、カルシウムイオンやマグネシウムイオンなどの 2 族元素イオンとしてもよい。また、電解液を非水系電解液としたが、水溶液系電解液としてもよい。

【実施例】

【0026】

以下には、上述した二次電池を具体的に作製した例を実施例として説明する。

【0027】

[実施例 1 ～ 3、比較例 1]

図 1、4 に示した構造の二次電池のエネルギー密度及び対向面積を計算により求めた。図 1、4 に示した各部の長さ、厚さなどを表 1 に示す値として、体積あたりのエネルギー密度と 1 m^3 あたりの対向面積とを算出した。その結果、表 1 に示すように、図 1 の構造体である実施例 1 ～ 3 においては、比較例 1 と同等のエネルギー密度を有するうえ、1.5 倍以上、約 3 倍の対向面積を示すことがわかった。このため、実施例 1 ～ 3 では、リチウムの反応性が高く、リチウムイオンの濃度ムラなどが発生しにくいことが予想された。

【0028】

10

20

30

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
A (μm)	100	100	200	81
B (μm)	54	54	117	106
C (μm)	55	55	116	—
厚さt (μm)	10	5	5	12
セル長さL (mm)	10	10	10	—
集電体厚さT (μm)	10	10	10	5
集電体厚さT' (μm)	15	15	15	7.5
エネルギー密度 (Wh/L)	767	824	854	870
1cm ³ 対向面積 (cm ²)	141	143	72	47
正極: 3.75V, 195mAh/g 負極: 0.1V, 360mAh/g	正極活物質: 55体積% 負極活物質: 70体積%			: 75体積% : 74体積%

1) 長さL方向の電圧低下は、電流10C, 正極0.21 Ω cm(0.99V), 負極0.02 Ω cm(0.09V)と仮定

【0029】

[実施例4]

図2に示した構造の二次電池を作製した。正極活物質として $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM)を用い、正極集電箔に電子的コンタクトを有し、第1活物質流体が入る空間を空けた超厚膜正極を作製した。正極活物質は、導電材と結着材とを網目状に被覆して構造体とした。正極活物質の平均粒径は直径20 μmであり、正極活物質の厚さを100 μmとし、電極空孔率を40体積%とした。この正極構造体を集電体ごとPVdF-HFP共重合体の有機溶媒溶液（固体分5質量%）へ浸漬させて、表面に溶液をディップコートしたのち、乾燥させ、PVdF-HFP共重合体からなる緻密な分離膜を形成した。分離膜の厚さは、3 μmであった。平均粒径が0.2 μmの微粒子状チタン酸リチウム (LTO) と、平均粒径0.05 μmのアセチレンブラック (AB) とを非水系電解液に混合した負極スラリーを調製し、正極電極の空隙へ充填させた。非水系電解液は、1Mの LiPF_6 を含むエチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) を体積比で3:4:3で混合したものをを用いた。LTO/AB/電解液は、体積比で55:5:40とした。この電解液の一部が分離膜を膨潤させ、イオン伝導膜となった。

【0030】

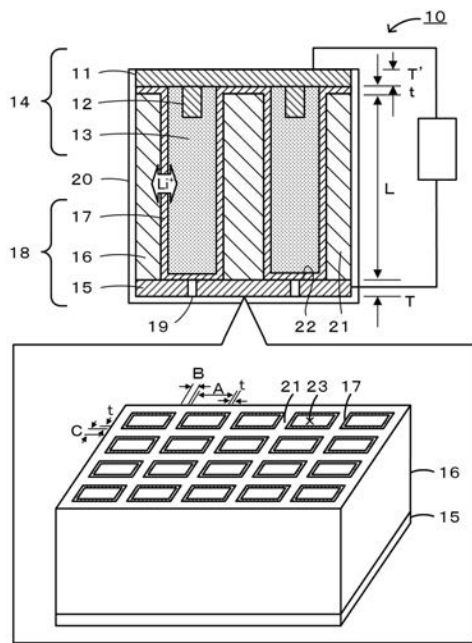
なお、本発明は上述した実施例に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【符号の説明】

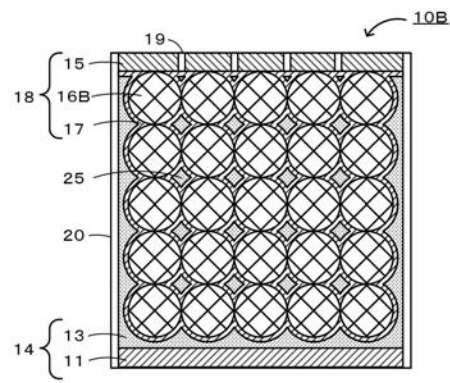
【0031】

10, 10B, 10C, 110 二次電池、11, 111 第1集電体、12 集電端子、13 第1活物質流体、14 第1電極、15 第2集電体、16 構造体、17、分離膜、18 第2電極、19 充填孔、20 電池ケース、21 隔壁、22 底面、23 有底孔、25 空間、111 第1集電体、113 第1活物質層、114 第1電極、115 第2集電体、116 第2活物質層、117 セパレータ、118 第2電極。

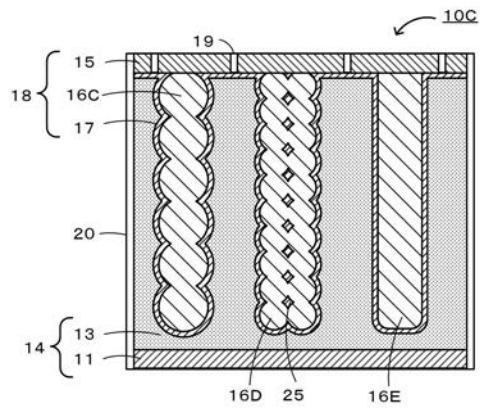
【図 1】



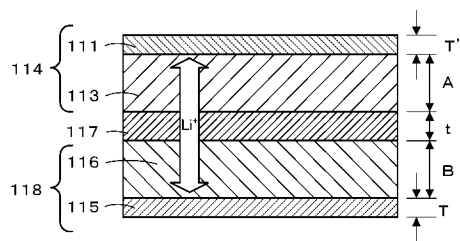
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)	
H O 1 M	2/30	(2006.01)	H O 1 M	2/30	D	5 H 0 5 0	
H O 1 M	10/052	(2010.01)	H O 1 M	10/052			
H O 1 M	10/0566	(2010.01)	H O 1 M	10/0566			
H O 1 M	4/02	(2006.01)	H O 1 M	4/02	Z		
H O 1 M	4/13	(2010.01)	H O 1 M	4/13			
H O 1 M	4/75	(2006.01)	H O 1 M	4/75	Z		

F ターム (参考) 5H017 AA03 AS02 BB11 CC14 CC20 HH05
 5H021 AA06 BB12 CC18 EE10 EE20 EE25 EE33 HH01 HH03 HH10
 5H028 AA01 AA06 BB01 BB03 BB06 BB15 CC07 CC08 CC24 FF02
 HH06
 5H029 AJ01 AK03 AL02 AL06 AL12 AM05 AM07 AM16 BJ24 CJ06
 CJ08 CJ13 CJ28 DJ04 DJ09 DJ16 EJ04 EJ12 HJ02 HJ12
 5H043 AA03 AA12 BA19 CA15 DA03 EA34 EA38 HA09E HA32E JA02E
 JA14E KA44D KA44E LA02D LA02E LA21D LA21E
 5H050 AA07 AA08 BA17 CA08 CA09 CB02 CB07 DA10 DA19 DA20
 EA08 EA24 FA07 FA18 GA08 GA10 GA13 HA10 HA12