

(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2018-92830

(P2018-92830A)

(43) 公開日 平成30年6月14日 (2018. 6. 14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0585 (2010.01)	HO 1 M 10/0585	5 H O 2 9
HO 1 M 10/0568 (2010.01)	HO 1 M 10/0568	
HO 1 M 10/0569 (2010.01)	HO 1 M 10/0569	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-236524 (P2016-236524)	(71) 出願人	000005108
(22) 出願日	平成28年12月6日 (2016. 12. 6)		株式会社日立製作所
		(74) 代理人	110000198
			特許業務法人湘洋内外特許事務所
		(72) 発明者	直江 和明
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		(72) 発明者	加賀 祐介
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内
		(72) 発明者	尼崎 新平
			東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株
			式会社日立製作所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池、及び二次電池の製造方法

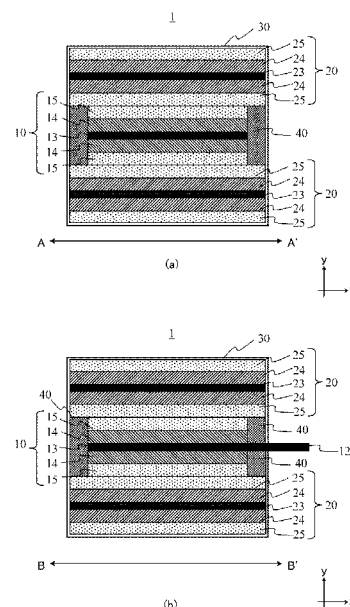
(57) 【要約】

【課題】 より性能のよい二次電池の提供を目的とする。

【解決手段】 二次電池であって、負極と、正極と、絶縁層と、電解質を担持する孔を有する構造体とを有し、前記負極は、前記絶縁層を介して前記正極と交互に積層され、前記構造体は、2つの前記絶縁層に挟まれ前記正極の縁の少なくとも一部に対向する領域に設置され、前記絶縁層と異なる素材を有することを特徴とする。

【選択図】 図2

図 2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

負極と、正極と、絶縁層と、電解質を担持する孔を有する構造体とを有し、
前記負極は、前記絶縁層を介して前記正極と交互に積層され、
前記構造体は、2つの前記絶縁層に挟まれ前記正極の縁の少なくとも一部に対向する領域に設置され、前記絶縁層と異なる素材を有することを特徴とする、二次電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の二次電池であって、
前記負極及び前記正極は略矩形であって、
前記構造体は、前記正極の 4 辺の縁に対向する領域に設置されることを特徴とする、二次電池。 10

【請求項 3】

請求項 1 に記載の二次電池であって、
前記絶縁層は、絶縁性の骨格材と、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドとテトラエチレングリコールとを含む電解液と、を有することを特徴とする、二次電池。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の二次電池であって、
前記構造体は、電子伝導性を有しない無機粒子又はポリオレフィン系の樹脂シートを有することを特徴とする、二次電池。 20

【請求項 5】

請求項 1 に記載の二次電池であって、
前記絶縁層は、骨格材と電解液とを有し、
前記構造体の有する前記孔の平均孔径は、前記骨格材の平均孔径よりも大きいことを特徴とする、二次電池。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の二次電池であって、
前記絶縁層は、骨格材と電解液とを有し、
前記構造体は、無機粒子を有し、
前記無機粒子の平均粒径は前記骨格材の平均粒径よりも大きいことを特徴とする、二次電池。 30

【請求項 7】

請求項 1 に記載の二次電池であって、
前記絶縁層は、骨格材と電解液とを有し、
前記構造体は、無機粒子を有し、
前記無機粒子の粒径分布は前記骨格材の粒径分布よりも狭いことを特徴とする、二次電池。

【請求項 8】

負極と正極とを、絶縁層を介して交互に積層する電極積層工程と、
2つの前記絶縁層に挟まれ前記正極の縁の少なくとも一部に対向する領域に、前記絶縁層と異なる素材を有する構造体を設置する構造体設置工程と、
を有することを特徴とする、二次電池の製造方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、二次電池、及び二次電池の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、電極体に関する技術が開示されている。同文献の段落 [0019] には、「絶縁層 13、15 は、正極合剤層 12 上（第 1 の領域 31）および正極集電体 11 50

上の第2の領域32に、正極合剤層12を覆うように形成されている。ここで、第2の領域32は、第1の領域31と幅方向において隣り合う領域である。」と記載されている。また、同文献の段落[0024]には、「このとき、本実施の形態にかかる電極体1では、正極集電体11上の第2の領域32に形成されている絶縁層15の樹脂粒子同士を熱溶着している。」と記載されている。また、段落[0026]には、「このように樹脂粒子を熱溶着することで（つまり、樹脂粒子をフィルム状とすることで）樹脂粒子同士の接着強度をあげることができ、絶縁層15の強度を向上させることができる。よって、負極シート20を切断する際に発生したバリ（つまり、負極集電体21の端部25に発生したバリ）が絶縁層15を突き破り、正極10と負極20とが短絡してしまうことを抑制することができる。」と記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2016-119183号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

二次電池は、イオンを通過させ絶縁性を有する絶縁層を介して正極と負極とを積層することにより生成される。この際、例えば特許文献1の図面に記載されているように、電極の大きさを異ならせて生成することがある。

20

【0005】

同文献に記載されているように、絶縁層を樹脂粒子等の骨格材を用いて構成した場合において、小さい方の電極よりも大きく絶縁層を設けると、積層の際に小さい方の電極の端部に荷重が集中し、端部付近に接する絶縁層が欠落することがある。また、積層の際に絶縁層に含まれる電解質が滲出し、電池性能の低下を招く。

【0006】

本発明は、上記の点に鑑みてなされたものであって、より性能のよい二次電池の提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本願は、上記課題の少なくとも一部を解決する手段を複数含んでいるが、その例を挙げるならば、以下の通りである。

30

【0008】

上記課題を解決するため、本発明の一態様に係る二次電池は、負極と、正極と、絶縁層と、電解質を担持する孔を有する構造体とを有し、前記負極は、前記絶縁層を介して前記正極と交互に積層され、前記構造体は、2つの前記絶縁層に挟まれ前記正極の縁の少なくとも一部に対向する領域に設置され、前記絶縁層と異なる素材を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、より性能のよい二次電池を提供することができる。

40

【0010】

上記した以外の課題、構成、及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本実施形態における二次電池の一例を示す平面模式図である。

【図2】本実施形態における二次電池の断面の一例を示す模式図である。

【図3】実施例及び比較例における構造体の設置位置を示す図である。

【図4】硫黄とシリコンの重量比（S/Si）の分析を実施した位置を示す図である。

50

【図 5】絶縁層の欠落を説明するための積層体の断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、図面に基づいて本発明の実施形態の例を説明する。以下の実施の形態において、要素の数等（個数、数値、量、範囲等を含む）に言及する場合、特に明示した場合および原理的に明らかに特定の数に限定される場合等を除き、その特定の数に限定されるものではなく、特定の数以上でも以下でもよい。さらに、以下の実施の形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合および原理的に明らかに必須であると考えられる場合等を除き、必ずしも必須のものではないことは言うまでもない。

【0013】

同様に、以下の実施の形態において、構成要素等の形状、位置関係等に言及するときは、特に明示した場合および原理的に明らかにそうではないと考えられる場合等を除き、実質的にその形状等に近似または類似するもの等を含むものとする。このことは、上記数値および範囲についても同様である。また、実施の形態を説明するための全図において、同一の部材には原則として同一の符号を付し、その繰り返しの説明は省略する。なお、図面をわかりやすくするために平面図であってもハッチングを付す場合がある。

【0014】

図 5 は、絶縁層の欠落を説明するための二次電池 2 の断面図である。二次電池 2 は、正極 10 と負極 20 とを交互に積層させた積層体と、外装体 30 とを有する。以下、二次電池 2 がリチウムイオン電池である例を用いて説明を行う。また、図 5 の x 方向及び後述する z 方向を面内方向とし、図 5 の y 方向であって、面内方向と直交する方向を積層方向として説明する。

【0015】

リチウムイオン二次電池において、正極 10 から移動したリチウムイオンが負極 20 以外の部分で析出し、放電容量を低下させることがある。これを防止するために、図 5 に示すように、面内方向において、負極 20 が正極 10 よりも大きくなるよう積層体を形成する。即ち、正極 10 と負極 20 とで段差が生じる。

【0016】

正極 10 と負極 20 とは、絶縁層を介して積層される。以下、正極 10 と負極 20 との各々に絶縁層が積層された例を用いて説明する。正極 10 には、絶縁層として、正極電解質層 15 が積層される。同様に、負極 20 には、絶縁層として、負極電解質層 25 が積層される。なお、絶縁層は、負極 20 にのみ積層されていてもよい。

【0017】

また、近年、半固体状態（ゲル状、固体状態、疑似固体状態を含む）の電解質を二次電池に用いる技術が注目されている。その場合、例えば微粒子である骨格材に電解液を担持させて絶縁層を形成し、絶縁層を電解質層として機能させる。

【0018】

半固体の電解質を用いて二次電池を構成する場合、電極中の電極活物質と電解質との間でリチウムイオンの授受を円滑に行うために、電極活物質と電解質層（即ち絶縁層）との間の界面抵抗を低減させることを目的として、積層体を固縛する方法が採られる場合がある。固縛とは、積層体の外部から積層方向に向かって荷重が加えられることをいう。即ち、図 5 に示す積層体の上面から -y 方向に荷重が加えられ、積層体の下面から +y 方向に荷重が加えられる。

【0019】

固縛により、正極 10 の端部付近に荷重が集中し、正極 10 の端部付近の絶縁層の欠落を招く。図 5 には、正極電解質層 15 の端部に欠損部 16 が生じ、負極電解質層 25 のうち正極 10 の端部に対向する箇所に欠損部 26 が生じている積層体を示す。欠損部 16・26 の発生により電極が露出し、短絡の要因となる。

【0020】

また、半固体状態の電解質は、微粒子等の比表面積の大きい絶縁性の固体である骨格材

10

20

30

40

50

に、電解液を担持する構造を有する。この場合、固縛による加圧や、電極の膨張に伴う加圧により、電解質から電解液が染み出し、電池性能の低下を引き起こす。

【0021】

図1は、本実施形態における二次電池1の一例を示す平面模式図である。二次電池1は、正極10と、負極20と、外装体30と、構造体40とを有する。

【0022】

正極10は、略矩形であって、正極積層部11と、正極端子部12とを有する。正極積層部11は、正極集電箔13に対し正極合剤層14と正極電解質層15とを積層することにより構成されるが、詳細は後述する。正極端子部12は、正極積層部11の正極集電箔13を外装体30の外側に延伸してなり、外部電源との接続が可能である。

10

【0023】

負極20は、略矩形であって、負極積層部21と、負極端子部22とを有する。負極積層部21は、負極集電箔23に対し負極合剤層24と負極電解質層25とを積層することにより構成されるが、詳細は後述する。負極端子部22は、負極積層部21の負極集電箔23を外装体30の外側に延伸してなり、外部電源との接続が可能である。外装体30は、積層体を覆う役割を有し、大きさ、材料等は限定されない。

【0024】

構造体40は、正極10の4辺の縁の少なくとも一部に対向する領域に設置される。図1に示す構造体40は、正極10の4辺の縁に対向する領域に設置されている。構造体40は、図1に示すx方向又はz方向（面内方向）において、負極20をはみ出るよう設置されてもよい。しかしながら、二次電池1のエネルギー密度を考慮すると、より積層体の体積が小さくなるよう、負極20の範囲内に設置されることが望ましい。

20

【0025】

図2は、本実施形態における二次電池1の断面の一例を示す模式図である。図2(a)は、図1の二次電池1のA-A'面の断面図であって、図2(b)は、図1の二次電池1のB-B'面の断面図である。

【0026】

正極10は、正極集電箔13と、正極合剤層14と、正極電解質層15と、を有する。また、負極20は、負極集電箔23と、負極合剤層24と、負極電解質層25と、を有する。正極10と負極20とは、絶縁層（正極電解質層15又は負極電解質層25の少なくとも一方）を介して交互に積層される。なお、図2には、積層方向（図2のy方向）に2枚の負極20と1枚の正極10とが積層されているが、二次電池1の有する積層体に含まれる電極の数はこれに限定されない。

30

【0027】

<正極集電箔13>

【0028】

正極集電箔13には、アルミニウム箔や孔径0.1mm~10mmのアルミニウム製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡アルミニウム板などが用いられる。材質は、アルミニウムの他に、ステンレス、チタンなども適用できる。正極集電箔13の厚さは、好ましくは10nm~1mmである。二次電池1のエネルギー密度と電極の機械強度両立の観点から1μm~100μm程度が望ましい。

40

【0029】

<正極合剤層14>

【0030】

正極合剤層14には、少なくともリチウムの吸蔵・放出が可能な正極活物質が含まれている。正極活物質には、例えば、コバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウムなどに代表されるリチウム含有遷移金属酸化物などやこれらの混合物を使用することができる。

【0031】

正極合剤層14中に、正極合剤層14内の電子伝導性を担う導電材や、正極合剤層14

50

内の材料間の密着性を確保するバインダ、さらには正極合剤層 1 4 内のイオン伝導性を確保するための電解液を含めてもよい。

【0032】

バインダには、例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (PVdF-HFP)、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、スチレンブタジエンゴムやこれらの混合物などを使用することができる。

【0033】

電解液は、非水電解液であれば特に限定されない。電解質塩としては、例えば、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド、リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド、六フッ化リン酸リチウム、過塩素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、などのリチウム塩や、これらの混合物を使用することができる。

【0034】

また、非水電解液の溶媒としては、例えば、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル等の有機溶媒や、これらの混合液を使用することができる。

【0035】

なお、溶媒は沸点が高く、不揮発性である方が、安全上好ましい。その点で、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルが特に好ましい。

【0036】

正極合剤層 1 4 を作製する方法として、正極合剤層 1 4 に含まれる材料を溶媒に溶かしてスラリー化し、それを正極集電箔 1 3 上に塗工する。塗工方法に特段の限定はなく、例えば、ドクターブレード法、ディッピング法、スプレー法などの従前の方法を利用できる。また、塗布から乾燥までを複数回行うことにより、複数の正極合剤層 1 4 を正極集電箔 1 3 に積層してもよい。その後、溶媒を除去するための乾燥、正極合剤層 1 4 内の電子伝導性、イオン伝導性を確保するためのプレス工程を経て、正極合剤層 1 4 が形成される。

【0037】

正極合剤層 1 4 の厚さは二次電池 1 のエネルギー密度、レート特性、入出力特性に応じて設計するが、一般的には数 μm ~ 数百 μm のサイズとなる。正極合剤層 1 4 に含まれる正極活物質等の材料の粒径は、正極合剤層 1 4 の厚さ以下になるように規定される。正極活物質粉末中に正極合剤層 1 4 の厚さ以上の粒径を有する粗粒がある場合、ふるい分級、風流分級などにより粗粒を予め除去し、正極合剤層 1 4 の厚さ以下の粒子を用意する。

【0038】

<負極集電箔 2 3>

【0039】

負極集電箔 2 3 には、銅箔や孔径 0.1 mm ~ 1.0 mm の銅製穿孔箔、エキスパンドメタル、発泡銅板などが用いられ、材質は、銅の他に、ステンレス、チタン、ニッケルなども適用できる。負極集電箔 2 3 の厚さは、好ましくは 10 nm ~ 1 mm である。二次電池 1 のエネルギー密度と電極の機械強度両立の観点から 1 μm ~ 100 μm 程度が望ましい。

【0040】

<負極合剤層 2 4>

【0041】

負極合剤層 2 4 には、少なくともリチウムの吸蔵・放出が可能な負極活物質が含まれて

10

20

30

40

50

いる。負極活物質には、例えば、ハードカーボン、ソフトカーボン、グラファイトなどの炭素材料、酸化シリコン、酸化ニオブ、酸化チタン、酸化タングステン、酸化モリブデン、チタン酸リチウム等の酸化物、シリコン、スズ、ゲルマニウム、鉛、アルミニウム等のリチウムと合金を形成する材料などに代表される材料やこれらの混合物を使用することができる。

【0042】

負極合剤層24中に、負極合剤層24内の電子伝導性を担う導電材や、負極合剤層24内の材料間の密着性を確保するバインダ、さらには負極合剤層24内のイオン伝導性を確保するための電解液を含めてもよい。バインダには、正極10と同様に、例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(P(VdF-HFP))、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、スチレンブタジエンゴムやこれらの混合物などを使用することができる。電解液は、正極合剤層14と同様に、非水電解液であれば特に限定されない。

10

【0043】

負極合剤層24の作成方法については、正極合剤層14の作成方法と同様であるため、説明を省略する。負極合剤層24の厚さは二次電池1のエネルギー密度、レート特性、入出力特性に応じて設計するが、一般的には数 μm ~数百 μm のサイズとなる。負極合剤層24に含まれる負極活物質等の材料の粒径は、負極合剤層24の厚さ以下になるように規定される。負極活物質粉末中に負極合剤層24の厚さ以上の粒径を有する粗粒がある場合、ふるい分級、風流分級などにより粗粒を予め除去し、負極合剤層24の厚さ以下の粒子を用意する。

20

【0044】

<正極電解質層15及び負極電解質層25>

正極電解質層15及び負極電解質層25には半固体電解質が含まれる。まず半固体電解質の材料について説明する。半固体電解質は、電解液と骨格材を含む。電解液は、正極10、負極20に含まれる電解液と同様、非水電解液であれば特に限定されない。

【0045】

電解液を吸着させる骨格材としては、電子伝導性をもたない固体であれば特に限定されないが、電解液の吸着量を増やすためには、単位体積当りの粒子表面積が大きければよい。微粒子であることが望ましい。粒子径は数 nm ~数 μm が好ましい。材料は、二酸化シリコン、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、ポリプロピレン、ポリエチレンやこれらの混合物などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

【0046】

また、電解質層はバインダを含んでも良い。バインダを含むことで、電解質層の強度を上げることができる。バインダには、例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(P(VdF-HFP))、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、スチレンブタジエンゴムやこれらの混合物などを使用することができる。

40

【0047】

<構造体40>

【0048】

構造体40は、電解液と多孔質材を含む。電解液は、正極10、負極20、正極電解質層15、負極電解質層25に含まれる電解液と同様、非水電解液であれば特に限定されない。

【0049】

多孔質材は、孔に電解液が存在できるものあれば、材質、形状は特に限定されない。多孔質材は、例えば無機粒子及びバインダ、又は樹脂シートを含む。無機粒子は、電子伝導

50

性をもたない固体であれば特に限定されないが、例えば二酸化シリコン、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化セリウム、ポリプロピレン、ポリエチレンやこれらの混合物を用いることができる。

【0050】

また、バインダには、正極電解質層15、負極電解質層25と同様に、例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体(P(VdF-HFP))、ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド、スチレンブタジエンゴムやこれらの混合物などを使用することができる。

【0051】

樹脂シートには、例えばポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン系のシート材を用いることができる。

【0052】

なお、多孔質材に無機粒子及びバインダを用いる場合、無機粒子及びバインダを有するスラリーを用いて構造体40を形成してもよいし、無機粒子及びバインダを含むシート材を用いて構造体40を形成してもよい。

【0053】

また、本実施形態における二次電池1の積層体は、シート形状の正極10と負極20を積層させるため、シート材を多孔質材に用いることが望ましい。多孔質材がシート材であれば、正極10、負極20と同じ積層装置を使用でき、製造コストを低減しうる。

【0054】

構造体40は、2つの負極電解質層(絶縁層)25に挟まれ、正極10の縁の少なくとも一部に対向する領域に設置される。前述したように、負極20は正極10よりも面内方向において大きいため、2つの負極電解質層25と正極10の縁とで凹形状の領域が形成される。構造体40は、当該領域に設置される。

【0055】

図2(b)に示す二次電池1は、正極端子部12と負極電解質層25との隙間にも構造体40を有している。これにより、図1にも示す通り、正極10の4辺の縁に対向する領域に、構造体40を設置することが可能である。なお、構造体40の設置個所はこれに限定されない。

【0056】

また、加圧による絶縁層の電解液不足を抑止するために、構造体40は、正極電解質層15及び負極電解質層25と異なる素材を有する。具体的には、(1)構造体40の有する孔の平均孔径は、絶縁層が孔を有する場合の平均孔径よりも大きい。又は、(2)構造体40が無機粒子を用いて形成される場合、無機粒子の平均粒径は、絶縁層に含まれる骨格材の平均粒径よりも大きい。又は、(3)無機粒子の粒径分布は、絶縁層に含まれる骨格材の粒径分布よりも狭い。本実施形態における構造体40は、上述の3つの特徴のうち少なくとも1つを備える。

【0057】

(1)について説明する。構造体40の多孔質材の平均孔径は、正極電解質層15及び負極電解質層25を構成する骨格材の平均孔径よりも大きい。もし構造体40の孔径が小さいと、粒子間の隙間に担持される電解液が少なくなり、構造体40の電解液供給能力が低下する。一方、構造体40の孔径が大きいと、粒子間の隙間に担持される電解液量が多くなり、構造体40の電解液供給能力が増加する。

【0058】

例えば、正極電解質層15と負極電解質層25を構成する骨格材の孔が $0.001\mu\text{m}$ ~ $0.1\mu\text{m}$ のとき、構造体40を構成する多孔質材の孔径は $0.1\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ とすることが望ましい。ここで孔径とは、例えば、水銀圧入法により測定した細孔のモード径を指す。

【0059】

10

20

30

40

50

(2) について説明する。構造体 40 が無機粒子を用いて形成される場合、正極電解質層 15 及び負極電解質層 25 に含まれる骨格材の平均粒径よりも構造体 40 の有する無機粒子の平均粒径が大きいと、構造体 40 に担持される電解液の量が、正極電解質層 15 及び負極電解質層 25 に担持される電解液の量よりも多くなる。これにより、正極電解質層 15 又は負極電解質層 25 に荷重がかかった場合においても、構造体 40 に含まれる電解液が正極電解質層 15 又は負極電解質層 25 に補充される。

【0060】

(3) について説明する。構造体 40 が無機粒子を用いて形成される場合、無機粒子の粒径分布は、正極電解質層 15 及び負極電解質層 25 を構成する骨格材の粒径分布よりも狭い。粒径分布が広い（即ち、粒径のばらつきが大きい）と、無機粒子はより密に詰まるため、粒子間の隙間に担持される電解液が少なくなり、構造体 40 の電解液供給能力が低下する。一方、粒径分布が狭い（即ち、粒径のばらつきが小さい）と、無機粒子は密に詰まりにくくなり、粒子間の隙間に担持される電解液量が多くなり、構造体 40 の電解液供給能力が増加する。

【0061】

例えば、正極電解質層 15 と負極電解質層 25 を構成する骨格材の粒径分布が $0.05 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ のとき、構造体 40 を構成する無機粒子の粒径分布は $0.2 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ とすることが望ましい。ここで粒径分布とは、例えば、粒子径に対する粒子の累積分布（体積基準）において、小粒径側からの累積が 10% と 90% の範囲を指す。

【0062】

本実施形態により、二次電池 1 において、固縛の際に正極 10 の端部に荷重が集中することを抑止し、正極電解質層 15 又は負極電解質層 25 の欠損を防ぐことができる。また、固縛によって生じる電解質層の電解液不足を抑止することができる。

【0063】

<実施例>

【0064】

次に、本発明の実施例及び比較例について説明する。なお、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0065】

まず、正極活物質と、導電材と、バインダと、電解液とを用いて、正極スラリーを作製した。正極活物質として、リチウムマンガニコバルトニッケル複合酸化物を用い、導電材として、アセチレンブラックを用い、バインダとして、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用い、電解液として、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド含有テトラエチレングリコールジメチルエーテルを使用した。リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドとテトラエチレングリコールジメチルエーテルのモル比は 1 : 1 とした。

【0066】

正極活物質、導電材、バインダ、電解液の重量%が 70、7、9、14 となるようにこれらを混合し、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に分散させることで、正極スラリーを作製した。

【0067】

また、正極集電箔 13 として、ステンレス集電箔を用いた。正極集電箔 13 の表面に、バーコータにより正極スラリーを塗布し、 100°C の温風乾燥炉にて NMP を乾燥させることで、正極合剤層 14 を作製した。

【0068】

次に、負極活物質と、導電材と、バインダと、電解液とを用いて、負極スラリーを作製した。負極活物質として、グラファイトを用い、導電材として、アセチレンブラックを用い、バインダとして、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用い、電解液として、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド含有テトラエチレングリコールジメチルエーテルを使用した。

【0069】

負極活物質、導電材、バインダ、電解液の重量％が74、2、10、14となるようにこれらを混合し、NMP中に分散させることで、負極スラリーを作製した。

【0070】

また、負極集電箔23として、ステンレス集電箔を用いた。負極集電箔23の表面にバーコータにより負極スラリーを塗布し、100℃の温風乾燥炉にてNMPを乾燥させることで、負極合剤層24を作製した。

【0071】

次に、骨格材と、バインダと、電解液とを用いて、電解質スラリーを作製した。骨格材として、二酸化シリコン粒子を用い、バインダとして、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）を用い、電解液として、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド含有テトラエチレングリコールジメチルエーテルを使用した。骨格材、バインダ、電解液の重量％が70、10、20となるようにこれらを混合し、NMP中に分散させることで、電解質用スラリーを作製した。

【0072】

正極集電箔13に積層した正極合剤層14に対し、電解質スラリーを塗布し、100℃の温風乾燥炉にてNMPを乾燥させることで、正極電解質層15を作製した。同様に、負極集電箔23に積層した負極合剤層に対し、電解質スラリーを塗布し、100℃の温風乾燥炉にてNMPを乾燥させることで、負極電解質層25を作製した。

【0073】

また、多孔質材と電解液とを用いて、構造体40を作製した。多孔質材として、空孔率40％のポリプロピレンシートを用い、電解液として、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド含有テトラエチレングリコールジメチルエーテルを使用した。

【0074】

次に、正極10を1枚、負極20を2枚、構造体40を1枚を所定のサイズに打ち抜き、積層した後、外装体30に入れ封止し、二次電池1を作製した。

【0075】

図3は、実施例及び比較例における構造体40の設置位置を示す図である。図3（a）は、実施例における構造体40の設置位置を示す。実施例において、構造体40は、正極10の4辺のうち、正極端子部12の形成された部分を除く部分の縁に対向する領域に設置した。

【0076】

<比較例>

【0077】

実施例と同様の条件で、正極10と、負極20と、構造体40とを作製した。図3（b）は、比較例における構造体40の設置位置を示す。比較例において、構造体40は、正極10の1辺に対向する領域に設置した。換言すれば、比較例における構造体40は、図3（b）に示す正極10の-z側の1辺に対向する領域に設置した。

【0078】

次に、正極10を1枚、負極20を2枚、構造体40を1枚を所定のサイズに打ち抜き、積層した後、外装体30に入れ封止し、二次電池1を作製した。なお、構造体40の電解液供給能力を比較するため、電池あたりの構造体40が含む電解液の総量は実施例と比較例とで同一である。

【0079】

<短絡の比較>

【0080】

比較例の二次電池1と実施例の二次電池1について、各固縛条件下（荷重0、2、0.5、1.0MPaの3条件）における短絡の有無を評価した。

【0081】

表1は、各固縛条件下での短絡の有無を示す。1サイクル目の充電量に対し、1サイク

10

20

30

40

50

ル目の放電量が 80 % を超える場合、短絡無しと判断した。

【0082】

【表1】

	固縛荷重(MPa)		
	0.2	0.5	1.0
比較例	短絡無し	短絡有り	短絡有り
実施例	短絡無し	短絡無し	短絡無し

10

【0083】

表1より、荷重0.5MPa、及び1.0MPaの場合に、比較例における二次電池1に短絡が見られた。従って、実施例における二次電池1は、構造体40を正極10の1辺の縁に対向する領域に形成した比較例における二次電池1よりも、短絡が発生し辛いことが分かった。

【0084】

＜電解液の分布の比較＞

20

【0085】

実施例及び比較例における二次電池1に荷重1.0MPaの固縛を行い、固縛後の電池を解体し、正極電解質層15表面の電解液の分布を、電解液に含まれる硫黄(S)と骨格材に含まれるシリコン(Si)の重量比(S/Si)の分布として評価した。硫黄とシリコンの重量比(S/Si)の分析には、エネルギー分散型蛍光X線分光(EDX)装置を利用した。

【0086】

図4は、硫黄とシリコンの重量比(S/Si)の分析を実施した位置を示す図である。本図に示すように、正極電解質層15(図2に示す上方向(+y方向)に積層された正極電解質層15)の表面のうち9か所の電解液の分析を行った。

30

【0087】

表2は、実施例及び比較例における二次電池1の電解液の分布を評価した結果を示す。表2に示す通り、構造体40を正極10の略4辺に配置することで、正極電解質層15に供給される電解液量が増加するだけでなく、分布も均一になることが分かった。

【0088】

【表2】

分析箇所	S/Si 重量比								
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨
比較例	0.21	0.19	0.21	0.22	0.22	0.22	0.24	0.24	0.24
実施例	0.25	0.25	0.25	0.25	0.24	0.25	0.25	0.25	0.25

40

【0089】

本実施形態により、絶縁層の欠損を予防し、絶縁層の電解液の供給能を向上させる二次電池1を提供することができる。電解液量が増加すれば、電解質層のイオン伝導性が増加

50

するため、二次電池 1 の充放電特性が向上する。また、電解液の分布が均一であるほど、充放電サイクルにより電解液が不足する領域が生じにくくなるので、充放電サイクルを経てもより高い放電量が得られる。

【0090】

以上、本発明に係る各実施形態及び変形例の説明を行ってきたが、本発明は、上記した実施形態の一例に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、上記した実施形態の一例は、本発明を分かり易くするために詳細に説明したものであり、本発明は、ここで説明した全ての構成を備えるものに限定されない。また、ある実施形態の一例の構成の一部を他の一例の構成に置き換えることが可能である。また、ある実施形態の一例の構成に他の一例の構成を加えることも可能である。また、各実施形態の一例の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることもできる。

10

【0091】

なお、上述の実施形態では、リチウムイオン二次電池を例に挙げて説明を行ったが、本実施形態はリチウムイオン二次電池に限定されるものではなく、要旨を逸脱しない範囲で適宜変更が可能である。例えば、正極 10、負極 20、及び正極 10 と負極 20 とを電気的に分離する絶縁層を備える蓄電デバイス（例えば他の二次電池、及びキャパシタ等）に適用することができる。

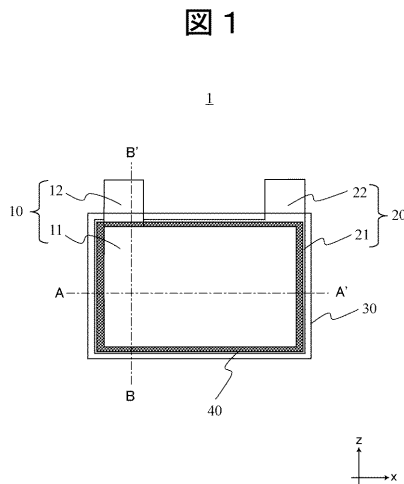
【符号の説明】

【0092】

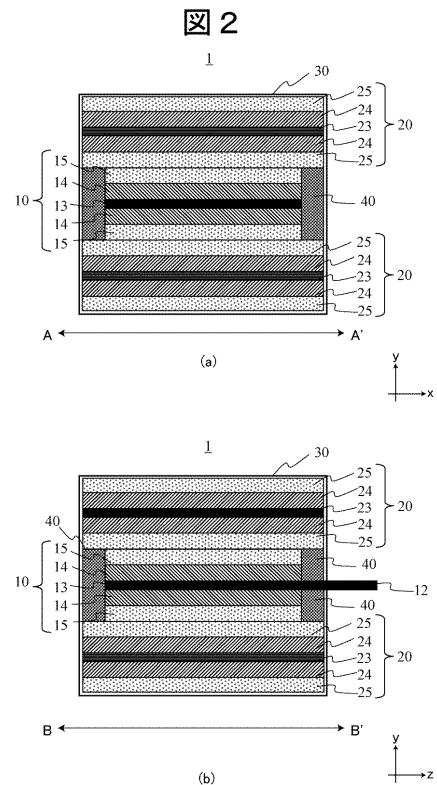
1・2：二次電池、10：正極、11：正極積層部、12：正極端子部、13：正極集電箔、14：正極合剤層、15：正極電解質層、20：負極、21：負極積層部、22：負極端子部、23：負極集電箔、30：外装体、40：構造体

20

【図 1】



【図 2】



【図 3】

【図 4】

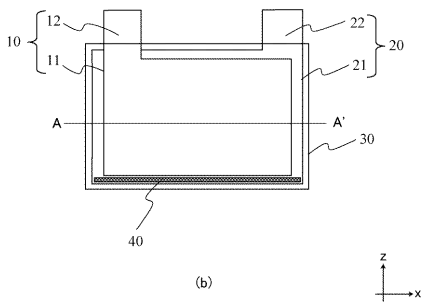
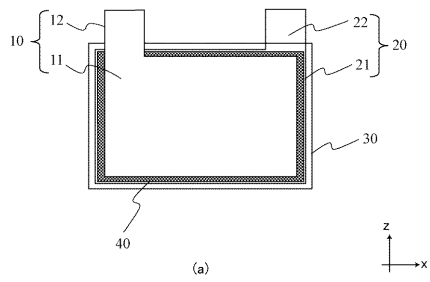
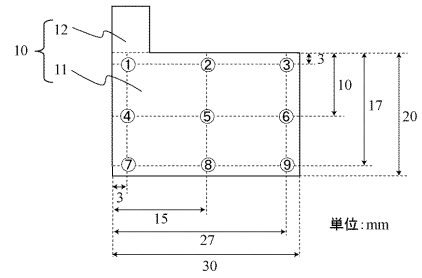
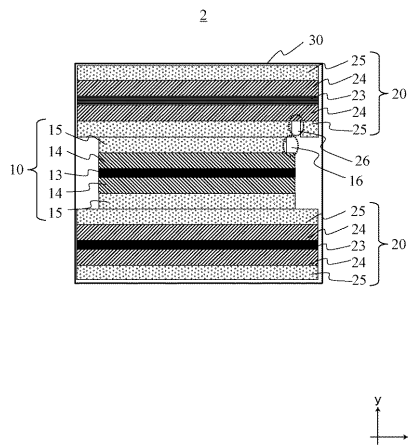
図 3
1

図 4



【図 5】

図 5



フロントページの続き

(72)発明者 阿部 誠

東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

(72)発明者 西村 悦子

東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

(72)発明者 野家 明彦

東京都千代田区丸の内一丁目6番6号 株式会社日立製作所内

Fターム(参考) 5H029 AJ01 AJ11 AJ14 AK03 AK18 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11
AL18 AM02 AM03 AM04 AM05 AM07 BJ12 DJ04 DJ16 HJ05
HJ06 HJ12