

(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2018-55871  
(P2018-55871A)

(43) 公開日 平成30年4月5日(2018. 4. 5)

|                          |                |             |
|--------------------------|----------------|-------------|
| (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 4/13 (2010.01)    | HO 1 M 4/13    | 5 H O 5 0   |
| HO 1 M 10/0568 (2010.01) | HO 1 M 10/0568 |             |
| HO 1 M 10/052 (2010.01)  | HO 1 M 10/052  |             |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 12 頁)

|           |                              |          |                     |
|-----------|------------------------------|----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2016-188036 (P2016-188036) | (71) 出願人 | 000005108           |
| (22) 出願日  | 平成28年9月27日 (2016. 9. 27)     |          | 株式会社日立製作所           |
|           |                              |          | 東京都千代田区丸の内一丁目6番6号   |
|           |                              | (74) 代理人 | 110001689           |
|           |                              |          | 青稜特許業務法人            |
|           |                              | (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           |
|           |                              | (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 | 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           |
|           |                              | 最終頁に続く   |                     |

(54) 【発明の名称】 二次電池

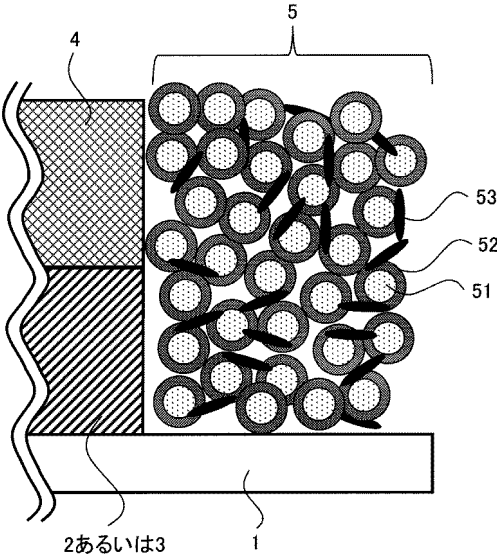
(57) 【要約】

【課題】パイポーラ電極の周囲に電解液が溜まることにより生じる液絡を防止しつつ、電極間のガス滞留をも防止する。

【解決手段】集電箔1の片面に正極層2、他面に負極層3が形成されたパイポーラ電極と、正極層2と負極層3の少なく一方の少なくとも表面に形成された電解質層4と、正極層2、負極層3及び前記電解質層4の少なくともいずれかの側面に形成された多孔質絶縁体5とを有する二次電池である。パイポーラ電極に対して、電解質層4を少なくとも一層積層させることによりパイポーラ電池を構成する。多孔質絶縁体5は、無機粒子51と、電解質層4から染み出した電解液の流動性を低下させる反応剤52とを有する。

【選択図】 図4

図4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

集電箔の片面に正極層、他面に負極層が形成されたバイポーラ電極と、  
前記正極層と前記負極層の少なく一方の少なくとも表面に形成された電解質層と、  
前記正極層、前記負極層及び前記電解質層の少なくともいずれかの側面に形成された多孔質絶縁体と、を有し、  
前記バイポーラ電極に対して、前記電解質層を少なくとも一層積層させることによりバイポーラ電池を構成し、  
前記多孔質絶縁体は、無機粒子と、前記電解質層から染み出した電解液の流動性を低下させる反応剤とを有することを特徴とする二次電池。

10

## 【請求項 2】

前記反応剤が、前記電解液中の溶媒分子と錯体を形成することを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

## 【請求項 3】

前記無機粒子は、骨格材として絶縁性を有することにより前記多孔質絶縁体の熱変形を防止することを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

## 【請求項 4】

前記無機粒子の表面が、前記反応剤により被覆されていることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

## 【請求項 5】

前記反応剤が、Li 塩、Na 塩、K 塩の少なくとも一つ以上を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

20

## 【請求項 6】

前記 Li 塩が、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $(SO_2F)_2NLi$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $CH_3SO_3Li$ 、 $CF_3SO_3Li$  の少なくとも一つ以上を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の二次電池。

## 【請求項 7】

前記バイポーラ電池を複数積層した積層構造を有し、  
前記多孔質絶縁体は、上下に配置された一对の前記バイポーラ電池の一对の前記集電箔の間に設けられていることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池。

30

## 【請求項 8】

前記電解質層は、前記正極層と前記負極層の少なく一方の表面及び側面に形成されていることを特徴とする請求項 1 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】

一般的に、二次電池として使用されるバイポーラ電池は、一つの集電箔の片面に正極層及び負極層が形成されたバイポーラ電極と、電解質層とを積層した構造を有する。このような構造を有するバイポーラ電池は、電池セル内で直列接続ができるため、電池セルを外部接続することなく高電圧化が可能である。そのため、バイポーラ電池は、高電圧化のための外部接続部品が不要となり、出力密度やエネルギー密度を向上させる手段として有効である。

40

## 【0003】

これに関連する技術として、例えば、特開 2005 - 310667 号公報（特許文献 1）、特開 2005 - 183073 号公報（特許文献 2）がある。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

50

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 3 1 0 6 6 7 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 5 - 1 8 3 0 7 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

上記バイポーラ電池の電解質としては、リチウムイオン電池に代表される二次電池の電解質の内、固体電解質や半固体電解質、擬似固体電解質、ゲル電解質等(以下、これらを纏めて準固体電解質と呼ぶことがある)が用いられる。

【 0 0 0 6 】

準固体電解質は、電解液を含むが骨格材として固体や高分子等を使用するため、流動性がないかあるいは低いという特徴を有する。そして、準固体電解質は、過剰に加圧されると電解液が染み出す場合がある。

【 0 0 0 7 】

バイポーラ電池の電解質として準固体電解質を用いる場合、染み出した電解液がバイポーラ電極の集電箔を回りこみ、バイポーラ電極の周囲に電解液が溜まってしまうことがある。この結果、一つの集電箔に形成された正極と負極とが、周囲に溜まった電解液によって短絡(液絡)してしまう。このような液絡は電池性能の低下を引き起こす原因となる。

【 0 0 0 8 】

また、電池の充放電によりガスが発生することが知られている。初回充電時の電極被膜形成に伴うガス発生その他、初回以降の充放電時にも僅かながら電解質が分解する等してガスが発生する。電極間にガスが滞留すると、電極間の距離が広がり、電池性能の低下を引き起こす原因となる。

【 0 0 0 9 】

特許文献 1 には、バイポーラ電極の周囲に電解液を吸収する吸収層を有するバイポーラ電池が記載されている。この吸収層により、バイポーラ電極の周囲に電解液が溜まることにより生じる液絡はある程度防止可能かもしれない。しかし、この吸収層は、膜状あるいは粒子状の高分子材料を隙間なく塗布して形成される。高分子材料は電解液を吸収すると膨潤する。高分子材料を隙間なく形成すると、更に高分子材料が膨潤してしまう。このため、高分子材料が膜状であっても粒子状であっても、電極間を塞ぐことになり、電極間外へのガス排出が妨げられてしまう。

【 0 0 1 0 】

特許文献 2 には、バイポーラ電極の周囲に設けられる絶縁層の少なくとも一部に絶縁性の多孔質体を形成するバイポーラ電池が記載されている。この多孔質体により、バイポーラ電極の周囲に電解液が溜まることにより生じる液絡はある程度防止可能かもしれない。しかし、この多孔質体は、織布状または不織布状であり、電解液に対して濡れにくい樹脂が用いられる。ところが、樹脂は熱変形(例えば、ポレオレフィン系樹脂の場合 1 3 0 ~ 1 6 0 程度で溶融)し、空孔を塞ぐことがある。そのため一度でも高温環境下にさらされると、電極間外へのガス排出が妨げられてしまう。

【 0 0 1 1 】

このように、特許文献 1、2 では、バイポーラ電極の周囲に電解液が溜まることにより生じる液絡はある程度防止することは可能かもしれないが、電極間のガス滞留を防止することは困難である。

【 0 0 1 2 】

そこで、本発明の目的は、バイポーラ電極の周囲に電解液が溜まることにより生じる液絡を防止しつつ、電極間のガス滞留をも防止することが可能な二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 3 】

本発明の一態様に係る二次電池は、集電箔の片面に正極層、他面に負極層が形成された

10

20

30

40

50

バイポーラ電極と、前記正極層と前記負極層の少なく一方の少なくとも表面に形成された電解質層と、前記正極層、前記負極層及び前記電解質層の少なくともいずれかの側面に形成された多孔質絶縁体とを有し、前記バイポーラ電極に対して、前記電解質層を少なくとも一層積層させることによりバイポーラ電池を構成し、前記多孔質絶縁体は、無機粒子と、前記電解質層から染み出した電解液の流動性を低下させる反応剤とを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、バイポーラ電極の周囲に電解液が溜まることにより生じる液絡を防止しつつ、電極間のガス滞留をも防止することができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の実施の形態1に係る二次電池の構成を示す断面模式図である。

【図2】本発明の実施の形態1に係る二次電池の構成を示す断面模式図であり、二次電池の中に複数のバイポーラ電池が積層された構成を示す図である。

【図3】本発明の実施の形態1に係る二次電池の製造方法を示す模式図である。

【図4】本発明の実施の形態1に係る二次電池を構成する多孔質絶縁体の詳細な構造を示す断面模式図である。

【図5】本発明の実施の形態2に係る二次電池の製造方法を示す模式図である。

【図6】本発明の実施の形態2に係る二次電池の構成を示す断面模式図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、図を用いて本発明の実施形態について詳細に説明する。

【実施の形態1】

【0017】

図1～図4を参照して、本発明の実施の形態1について説明する。最初に、図1を参照して、本発明の実施の形態1に係る二次電池の構成を説明する。

【0018】

図1に示すように、集電箔1の片面に正極層2、他面に負極層3が形成されている。正極層2および負極層3の表面には半固体電解質層4が形成されている。そして、正極層2、負極層3、半固体電解質層4の周囲に、ガス滞留防止と液絡防止を両立する多孔質絶縁体5が形成されている。

30

【0019】

このように、集電箔1の片面に正極層2、他面に負極層3が形成されてバイポーラ電極が構成される。さらに、このバイポーラ電極に対して、半固体電解質層4を少なくとも一層積層させることによりバイポーラ電池が構成される。そして、上記二次電池は、このようなバイポーラ電池を少なくとも一つ含むことにより構成される。

【0020】

次に、図2を参照して、二次電池の中に複数個のバイポーラ電池が積層された二次電池の構成について説明する。ここで、図2では、二個のバイポーラ電池が積層されている。

40

【0021】

図2に示す二次電池は、バイポーラ電池が2個積層された状態で、外装体6で囲んで構成されている。外装体6からは、電極端子11が取り出される。二次電池内では、ガス滞留防止と液絡防止を両立する多孔質絶縁体5は集電箔1の間に形成されることになる。外装体6としては、アルミラミネートフィルム等を用いることができる。図2では、二個のバイポーラ電池を電氣的に直列に積層する構成について説明したが、バイポーラ電池とバイポーラ電池ではない通常の正極層2、負極層3を電氣的に並列に積層してもよい。

【0022】

次に、二次電池を構成する各構成材料の例について説明する。まず、半固体電解質の材料について説明する。

50

## 【0023】

半固体電解質4は、電解液と電解液の担持材で構成され、電解液は担持材の表面に吸着している。電解液には、非水電解液が使用される。例えば、リチウムイオン電池は、電解質塩にLi塩を用いる電池である。リチウムは、強い還元剤であり、水と激しく反応して水素ガスを発生する。したがって、水溶液を電解液に使用することができない。このことから、リチウムイオン電池では、電解液として非水電解液が使用される。

## 【0024】

具体的に、電解質塩としては、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $(SO_2F)_2NLi$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $CH_3SO_3Li$ 、 $CF_3SO_3Li$ などのLi塩や、これらの混合物を使用することができる。また、非水電解液の溶媒としては、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、 $\gamma$ -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。

10

## 【0025】

電解液を吸着させる担持材としては、粒子が用いられる。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。微粒子の材料には、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、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。また、上記実施の形態1では、電解質として、半固体電解質の材料を例に説明したが、その他の準固体電解質材料を用いることもできる。

20

## 【0026】

半固体電解質層4は、正極層2と負極層3との間を絶縁し、電気的な接触を防止しつつ、リチウムイオンを通過させるスペーサとしての機能を有している。半固体電解質層4は、電極表面に塗布して形成してもよいし、自立膜として形成した後、電極表面に積層してもよい。半固体電解質層4は、半固体電解質と、結着剤により構成される。半固体電解質の構成要素は上述の通りである。結着剤には、例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、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。

30

## 【0027】

正極層2は、正極活物質、結着剤、導電助剤、半固体電解質からなる正極合剤が、集電箔1に塗布して形成されている。正極活物質としては、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が挙げられるが、これらに限定されるものではない。具体的に、正極活物質としては、リチウムを挿入・脱離可能な材料であり、予め十分な量のリチウムを挿入したリチウム含有遷移金属酸化物であればよく、遷移金属として、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)、鉄(Fe)などの単体、または、2種類以上の遷移金属を主成分とする材料であってもよい。

40

## 【0028】

また、スピネル結晶構造や層状結晶構造などの結晶構造についても、リチウムイオンを挿入・脱離可能な構造であれば特に限定されない。さらに、結晶中の遷移金属やリチウムの一部をFe、Co、Ni、Cr、Al、Mgなどの元素で置換した材料や、結晶中にFe、Co、Ni、Cr、Al、Mgなどの元素をドーブした材料を正極活物質として使用してもよい。結着剤は、例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンなどを使用することができる。正極層2に使用される半固体電解質4は、前述の半固体電解質の材料にて説明した通りであるが、担持材として用いる粒子は導電助剤であってもよい。

## 【0029】

50

負極層 3 は、負極活物質、結着剤、導電助剤、半固体電解質からなる負極合剤が集電箔 1 に塗布して形成されている。負極活物質としては、例えば、結晶質の炭素材料や非晶質の炭素材料などが挙げられるが、これらに限定されたものではない。具体的に、負極活物質としては、リチウムイオンを挿入・脱離可能な材料であればよく、天然黒鉛や、人造の各種黒鉛剤、コークスなどの炭素材料や、酸化シリコン、酸化ニオブ、酸化チタン等の酸化物、シリコン、スズ、ゲルマニウム、鉛、アルミニウム等に代表されるリチウムと合金を形成する材料やこれらの混合物を使用することができる。

#### 【0030】

そして、その粒子形状においても、鱗片状、球状、繊維状、塊状など様々な粒子形状のものが適用可能である。結着剤は、例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、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。負極層 3 に使用される半固体電解質 4 は、前述の半固体電解質 4 の材料にて説明した通りであるが、担持材として用いる粒子は導電助剤であってもよい。集電箔 1 には、例えば、ステンレス鋼やアルミ、銅などの導電性金属からなる金属箔や網状金属などが使用される。

10

#### 【0031】

電極間のガス滞留防止と液絡防止を両立する多孔質絶縁体 5 は、絶縁性の無機粒子、電解液の流動性を低下させる反応剤、結着剤から構成される(詳細については後述する)。多孔質絶縁体 5 は塗布して形成してもよいし、自立膜として形成した後、集電箔 1 に貼り付けてもよい。絶縁性の無機粒子としては、二酸化シリコン、酸化アルミニウム、二酸化チタン、酸化ジルコニウムやこれらの混合物を使用することができる。液絡防止の観点では、染み出した電解液の吸着量を多くすることが望ましく、絶縁性の無機粒子は微粒子であることが好ましい。

20

#### 【0032】

電解液の流動性を低下させる反応剤としては、電解液を増粘させる効果を持つものであればよく、Li 塩、Na 塩、K 塩やそれらの混合物などを用いることができる。これらの塩は、電解液中の有機溶媒分子と相互作用し、錯体を形成することで、電解液を増粘させる。Li 塩としては、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、 $(SO_2F)_2NLi$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiB(C_6H_5)_4$ 、 $CH_3SO_3Li$ 、 $CF_3SO_3Li$  などを用いることができる。Na 塩や K 塩としては、前述の Li 塩の Li 元素を Na 元素や K 元素に置き換えた構造の塩を用いることが出来る。結着剤は、例えば、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、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。

30

#### 【0033】

上述のように、本発明の実施形態 1 に係る二次電池の主な特徴は、電極間のガス滞留防止と液絡防止を両立する多孔質絶縁体 5 が、絶縁性の無機粒子と、電解液の流動性を低下させる反応剤とを含み構成される点である。以下に、この特徴的な構造やその製造方法について詳細に説明する。

#### 【0034】

図 3 を参照して、上記実施の形態 1 に係る二次電池の製造方法について説明する。まず、図 3 (a) に示すように、正極層 2 を、集電箔 1 であるステンレス箔上に間欠塗工する。この正極層 2 は、以下のように製造される。

40

#### 【0035】

正極層 2 の材料として、正極活物質にリチウムマンガンコバルトニッケル複合酸化物、導電助剤に黒鉛粉末、結着剤にポリフッ化ビニリデン (P V D F) を用いた。正極層 2 中の半固体電解質材料としては、電解液に電解質塩として  $(CF_3SO_2)_2NLi$  を含んだテトラエチレングリコールジメチルエーテル、担持材に導電助剤と同様の黒鉛粉末を用いる。

#### 【0036】

活物質、導電助剤(担持剤の役割も持つ)、結着剤、電解液を混合し、さらに N - メチ

50

ル - 2 - ピロリドン ( N M P ) 中に分散させることで、正極スラリーを作製した。上記正極スラリーを集電箔であるステンレス箔上に間欠塗工し、100 の熱風乾燥炉で乾燥させる。その後、乾燥した膜をプレス圧縮し、正極層を得た。

#### 【0037】

次に、図3(b)に示すように、間欠塗工された正極層2上に、半固体電解質層4を塗布する。この半固体電解質層4は、以下のように製造される。半固体電解質材料としては、電解液に電解質塩として $(CF_3SO_2)_2NLi$ を含んだテトラエチレングリコールジメチルエーテル、担持材に二酸化シリコン粉末を用いる。結着剤にはポリフッ化ビニリデン ( P V D F ) を用いる。電解液、担持材、結着剤を混合し、さらにN - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) 中に分散させることで、半固体電解質スラリーを作製する。上記半固体電解質スラリーを間欠塗工された正極層2上に塗布し、100 の熱風乾燥炉で乾燥させる。

10

#### 【0038】

最後に、図3(c)に示すように、間欠塗工された正極層2と半固体電解質層4の周囲四辺に多孔質絶縁体5を塗布する。この多孔質絶縁体5は、以下のように製造される。多孔質絶縁体5の材料として、絶縁性の無機粒子に二酸化シリコン粉末、電解液の流動性を低下させる反応剤にLi塩である $(CF_3SO_2)_2NLi$ 、結着剤にポリフッ化ビニリデン ( P V D F ) を用いる。絶縁性の無機粒子、反応剤、結着剤を混合し、さらにN - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) 中に分散させることで、スラリーを得た。上記スラリーを間欠塗工された正極層2と半固体電解質層4の周囲に塗布し、100 の熱風乾燥炉で乾燥させる。

20

#### 【0039】

ここで、多孔質絶縁体5に含有させる反応剤の量について説明する。多孔質絶縁体5に含有させる反応剤量は以下の数1を満たせばよい。

〔数1〕

反応剤量 ( m o l )    正極層と半固体電解質層に含まれる単位体積当りの電解液溶媒量 (  $g / m m ^ 3$  ) × 染み出し率 ( % ) / 100 × 正極層と半固体電解質層の体積 (  $m m ^ 3$  ) ÷ 電解液溶媒分子量 (  $g / m o l$  )

#### 【0040】

数1の右辺は、正極層2および半固体電解質層4から染み出る電解液溶媒のモル数を示している。数1の右辺以上の反応剤を多孔質絶縁体5に含有させることで、電解液の染み出しを防止でき、液絡を防止することができる。数1の右辺第二項の染み出し率は、正極層2と半固体電解質層4からの電解液の染み出し率を示している。例えば、数~数十MPaの圧力が加わった場合の染み出し率は5~15%程度である。

30

#### 【0041】

尚、集電箔1の裏面は、正極層2の代わりに負極層3を形成する以外は、同様にして作成する。このようにして集電箔1上に間欠塗工して形成された正極層2及び半固体電解質層4を打抜くことにより、図1に示すようなシートが得られる。このシートは、上述のように、正極層2および負極層3の表面に半固体電解質層4が形成され、正極層2、負極層3、半固体電解質層4の周囲に多孔質絶縁体5が形成されて構成されている。このようにして、図1に示す二次電池が完成する。

40

#### 【0042】

また、打抜く際には、シートの周囲の四辺に多孔質絶縁体5が配置されるように打抜く必要がある。そして、打抜かれたシートを直列に積層し、周囲を外装体6で覆い電極端子11を取出す。これにより、図2に示すようなバイポーラ電池が複数個積層された二次電池が得られる。

#### 【0043】

次に、図4を参照して、上記実施の形態1に係る二次電池を構成する多孔質絶縁体5の詳細な構造について説明する。ここで、図4は、図3のように集電箔1上に、正極層2あるいは負極層3と半固体電解質層4を積層して製造したバイポーラ電池の周囲に、多孔質

50

絶縁体 5 を形成した場合の一例である。

【 0 0 4 4 】

上述のように、多孔質絶縁体 5 は、電極間のガス滞留防止と液絡防止を両立する。この多孔質絶縁体 5 は、反応剤 5 2 で被覆された絶縁性の無機粒子 5 1 同士を結着剤 5 3 で密着した構造を有する。

【 0 0 4 5 】

まず、絶縁性の無機粒子 5 1 を反応剤 5 2 で被覆する方法について説明する。前述のように、多孔質絶縁体 5 を製造する際は、絶縁性の無機粒子 5 1、反応剤 5 2、結着剤 5 3 を混合し、N - メチル - 2 - ピロリドン ( N M P ) 中に分散させ、スラリー化する。この時、反応剤 5 2 は N M P に溶解した状態となる。その後、スラリーを塗布し乾燥するが、乾燥時には N M P のみが蒸発する。N M P の蒸発に伴い、反応剤 5 2 が絶縁性の無機粒子 5 1 の表面に析出することで、絶縁性の無機粒子 5 1 が反応剤 5 2 で被覆される。

10

【 0 0 4 6 】

次に、多孔質絶縁体 5 が、電極間のガス滞留防止と液絡防止を両立できるメカニズムについて説明する。図 4 に示すように、多孔質絶縁体 5 は、絶縁性の無機粒子 5 1 を骨格としており、粒子間には細孔が存在する。多孔質絶縁体 5 に、正極層 2 や負極層 3、半固体電解質層 4 から染み出した電解液が侵入しても、絶縁性の無機粒子 5 1 は膨潤することがない。そのため、電極間にガスが発生した場合でもガスを排出でき、ガス滞留を防止することができる。

20

【 0 0 4 7 】

また、多孔質絶縁体 5 に、正極層 2 や負極層 3、半固体電解質層 4 から染み出した電解液が侵入した場合、絶縁性の無機粒子 5 1 を被覆する反応剤 5 2 と接触することになる。この時、反応剤に含まれる陽イオンが電解液中の有機溶媒分子と相互作用し、錯体を形成することで、多孔質絶縁体 5 に侵入した電解液を増粘させる。そのため、染み出した電解液の流動性が低下し、多孔質絶縁体 5 に存在する細孔を移動できなくなる。このようにして、液漏れを防止して、液絡を防止することができる。

【実施の形態 2】

【 0 0 4 8 】

次に、図 5 ~ 図 6 を参照して、本発明の実施の形態 2 について説明する。図 6 に実施の形態 2 に係る二次電池が、図 1 に示す実施の形態 1 に係る二次電池と異なる点は、半固体電解質層 4 が、正極層 2 および負極層 3 の表面だけでなくその側面にも形成されている点である。その他の構成は、図 1 に示す実施の形態 1 に係る二次電池の構成と同様なのでその説明は省略する。

30

【 0 0 4 9 】

図 5 を参照して、上記実施の形態 1 に係る二次電池の製造方法について説明する。まず、図 5 ( a ) に示すように、図 3 ( a ) と同様な方法で、正極層 2 を、集電箔 1 であるステンレス箔上に間欠塗工する。

【 0 0 5 0 】

次に、実施の形態 1 と同様の方法で、半固体電解質スラリーを作製する。実施の形態 1 における図 3 ( b ) と異なる点は、図 5 ( b ) では、間欠塗工された正極層 2 の表面だけでなくその側面をも覆うように半固体電解質スラリーを塗布して 1 0 0 の熱風乾燥炉で乾燥させる点である。

40

【 0 0 5 1 】

最後に、図 5 ( c ) に示すように、上記実施の形態 1 と同様の方法で、多孔質絶縁体 5 のスラリーを作製する。このようにして、半固体電解質層 4 の周囲四辺に塗布された多孔質絶縁体 5 が得られる。尚、集電箔 1 の裏面は、正極層 2 の代わりに負極層 3 を形成する以外は同様にして製造する。

【 0 0 5 2 】

このようにして集電箔 1 上に間欠塗工して形成された正極層 2 及び半固体電解質層 4 を打抜くことにより、図 6 に示すようなシートが得られる。このシートは、上述のように、

50

正極層 2 および負極層 3 の表面だけでなく側面にも半固体電解質層 4 が形成されている。そして、正極層 2、負極層 3、半固体電解質層 4 の周囲に多孔質絶縁体 5 が形成されている。このようにして、図 6 に示す二次電池が完成する。

【0053】

また、上記実施の形態 1 と同様に、打抜く際には、シートの周囲の四辺に多孔質絶縁体 5 が配置されるように打抜く必要がある。そして、打抜かれたシートを直列に積層し、周囲を外装体 6 で覆い電極端子 11 を取出す。これにより、図 2 に示すようなバイポーラ電池が複数個積層された二次電池が得られる。

【0054】

上述のように、本発明の実施の形態に係る二次電池では、集電箔 1 の片面に正極層 2、他面に負極層 3 が形成されたバイポーラ電極と、正極層 2 と負極層 3 の少なくとも一方の少なくとも表面に形成された電解質層 4 と、正極層 2、負極層 3 及び電解質層 4 の少なくともいずれかの側面に形成された多孔質絶縁体 5 とを有する。そして、バイポーラ電極に対して、電解質層 4 を少なくとも一層積層させることによりバイポーラ電池を構成する。多孔質絶縁体 5 は、無機粒子 51 と、電解質層 4 から染み出した電解液の流動性を低下させる反応剤 52 とを有する。

10

【0055】

本発明の実施形態によれば、骨格材として絶縁性の無機粒子 51 を用いることで多孔質絶縁体 5 の熱変形を防止でき、ガス排出機能の低下を防止できる。さらに、多孔質絶縁体 5 に含まれる反応剤 52 によって、染み出した電解液を増粘し流動性を低下させることで、液漏れを防止することができる。このようにして、ガス滞留防止と液絡防止を両立でき、信頼性向上を図ることができる。

20

【0056】

以上、本発明者によってなされた発明をその実施の形態に基づき具体的に説明したが、本発明は前記実施の形態に限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で種々変更可能であることは言うまでもない。例えば、前記実施の形態では、例えば、リチウムイオン電池を例に挙げて、バイポーラ電池に関する本発明の技術的思想について説明したが、本発明の技術的思想は、リチウムイオン電池に限定されるものではなく、正極、負極、および、正極と負極とを電気的に分離するセパレータとを備える蓄電デバイス（例えば、電池やキャパシタなど）に幅広く適用することができる。

30

【符号の説明】

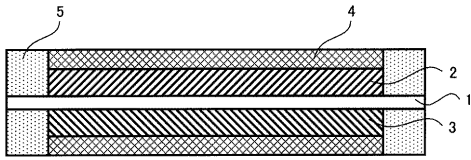
【0057】

- 1 集電箔
- 11 電極端子
- 2 正極層
- 3 負極層
- 4 半固体電解質層
- 5 多孔質絶縁体
- 51 絶縁性の無機粒子
- 52 電解液の流動性を低下させる反応剤
- 53 結着材
- 6 外装体

40

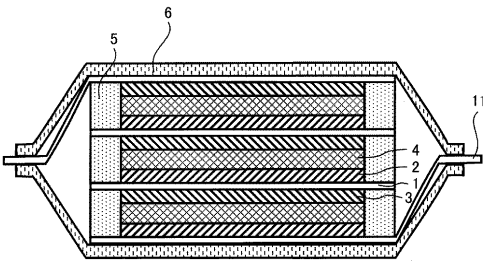
【図1】

図1



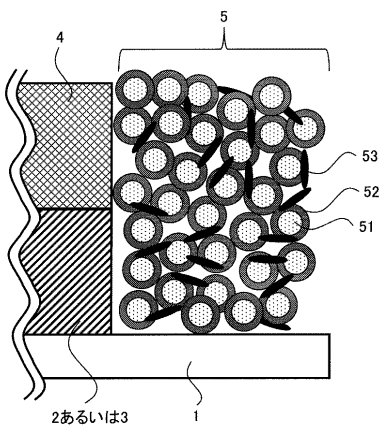
【図2】

図2



【図4】

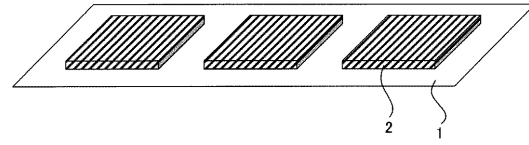
図4



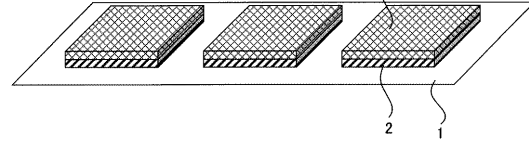
【図3】

図3

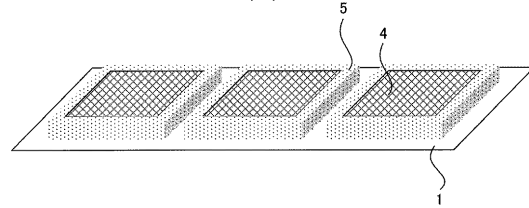
(a)



(b)



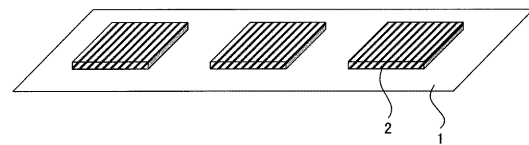
(c)



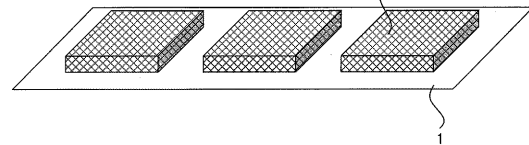
【図5】

図5

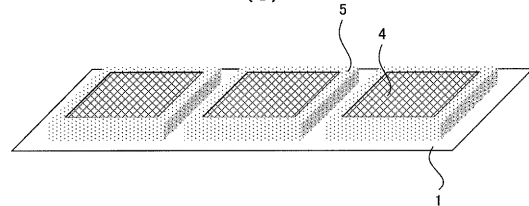
(a)



(b)

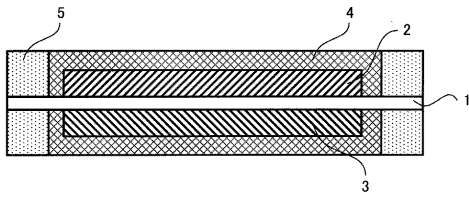


(c)



【図 6】

図6



---

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 AK03 AL02 AL06 AL07 AL11 AL12 AL18 AM02 AM03  
AM04 AM05 AM07 BJ06 BJ12 BJ17 DJ04 DJ08 EJ05 HJ02  
HJ12  
5H050 AA01 BA15 CA08 CA09 CB02 CB07 CB08 CB11 CB12 CB29  
DA02 DA03 DA09 DA19 EA12 FA02 FA03 FA04 HA02