

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年5月3日(03.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/079452 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 10/04 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 4/75* (2006.01)
H01M 2/26 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 2/30 (2006.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/038060

(22) 国際出願日: 2017年10月20日(20.10.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-210562 2016年10月27日(27.10.2016) JP

(71) 出願人: 株式会社豊田中央研究所(KABUSHIKI KAISHA TOYOTA CHUO KENKYUSHO) [JP/JP]; 〒4801192 愛知県長久手市横道4-1番地の1 Aichi (JP).

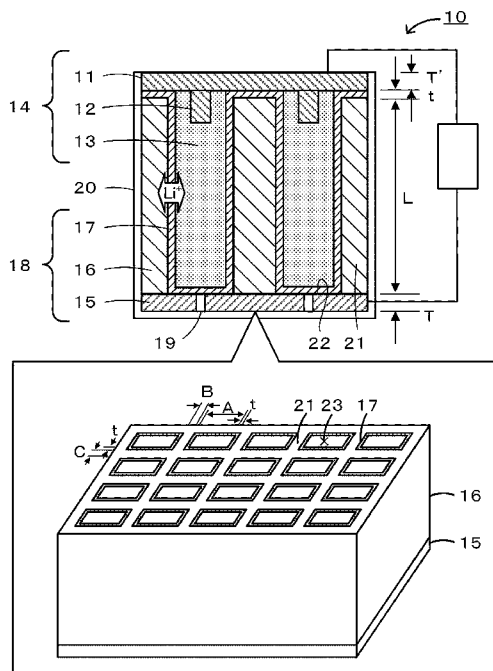
(72) 発明者: 奥田 匠昭 (OKUDA, Chikaaki); 〒4801192 愛知県長久手市横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 近藤 広規 (KONDO, Hiroki); 〒4801192 愛知県長久手市横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP). 佐々木 徹 (SASAKI, Tsuyoshi); 〒4801192 愛知県長久手市横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人アイテック国際特許事務所 (ITEC INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦二丁目16番26号SC伏見ビル Aichi (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 二次電池



(57) Abstract: Provided is a secondary battery comprising the following: a first electrode; a first active material fluid that can flow, that is electrically connected to the first electrode, and that contains a first active material and a supporting salt; and a second electrode that contains a structure which is formed so as to contain a second active material and which is impregnated with the first active material fluid or accommodates the first active material fluid, and that has formed, between the first active material fluid and the structure, a separation membrane which is ion-conductive and insulative.

(57) 要約: 二次電池は、第1電極と、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第1活物質流体に浸漬されるか第1活物質流体を収容する構造体を含み、第1活物質流体と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電極とを備えている。

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：二次電池

技術分野

[0001] 本明細書は、二次電池を開示する。

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

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）、P 114～119

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。

[0006] 本開示は、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、本明細書で開示する二次電池を完成するに至った。

[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。

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どの効果を得ることができると推察される。

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 10 B の一例を示す模式図。

[図3]二次電池 10 C 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して行うことができる。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用いることが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0.1 mol/L以上5 mol/L以下であることが好ましく、0.5 mol/L以上2 mol/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0.1 mol/L以上では、十分な電流密度を得ることができ、5 mol/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1

8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の開口の一边の長さAは、例えば、 $50\mu\text{m}$ 以上 $1000\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上 $250\mu\text{m}$ 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、例えば、 $20\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましく、 $30\mu\text{m}$ 以上 $60\mu\text{m}$ 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、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ズ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あるため、プロセスコストをより低減することができる。

[0022] なお、本開示は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本開示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] [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	108
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 $20\mu\text{m}$ であり、正極活物質の厚さを $100\mu\text{m}$ 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、 $3\mu\text{m}$ であった。平均粒径が $0.2\mu\text{m}$ の微粒子状チタン酸リチウム (LTO) と、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ 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、本開示は上述した実施例に何ら限定されることはなく、本開示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。

[0031] 本出願は、2016年10月27日に出願された日本国特許出願第2016-210562号を優先権主張の基礎としており、引用によりその内容の全てが本明細書に含まれる。

産業上の利用可能性

[0032] 本明細書で開示する二次電池は、電池産業の分野に利用可能である。

符号の説明

[0033] 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。

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、

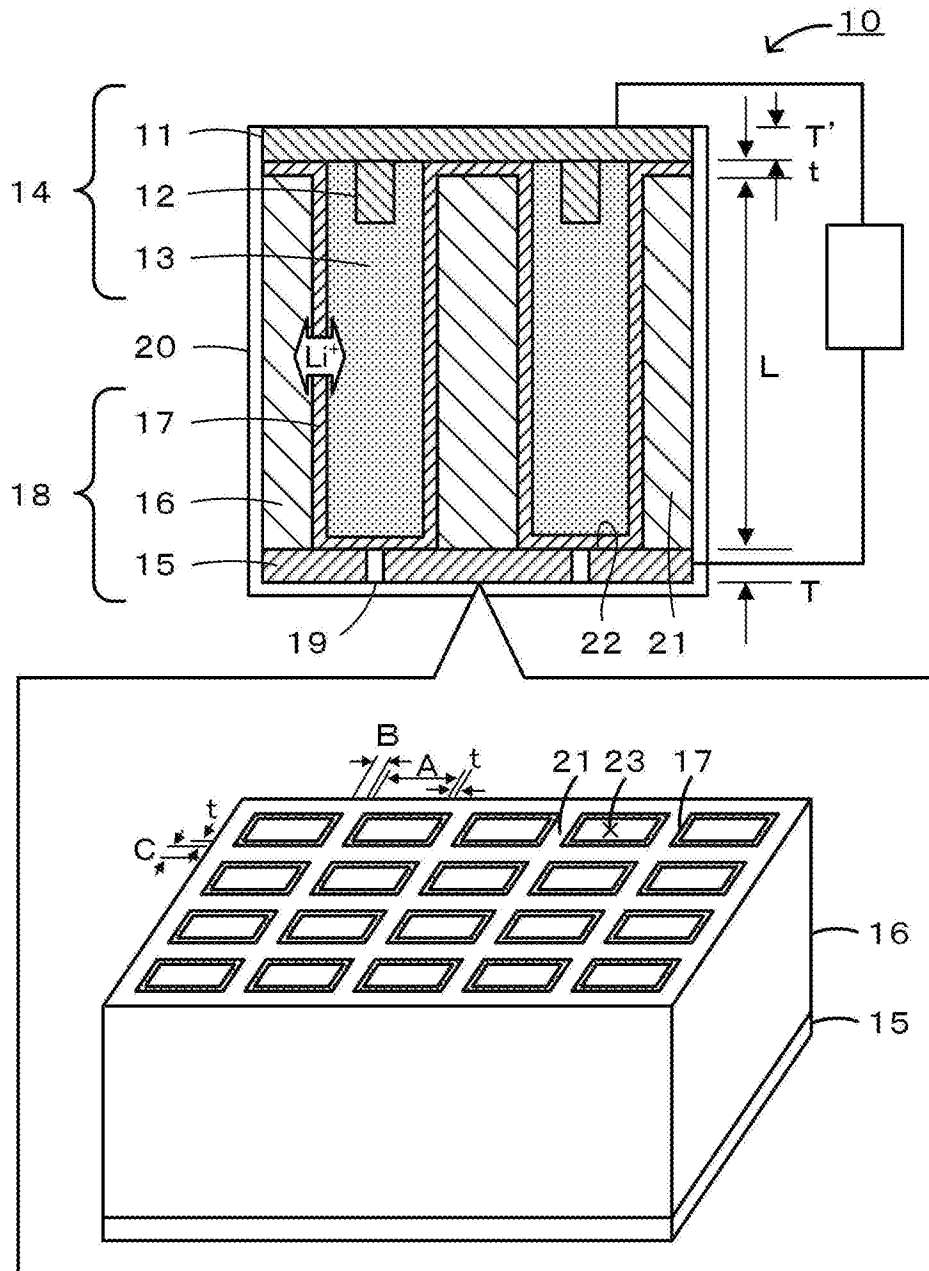
前記第 2 電極は、正極であり、前記構造体には更に導電材を含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の二次電池。

[請求項10]

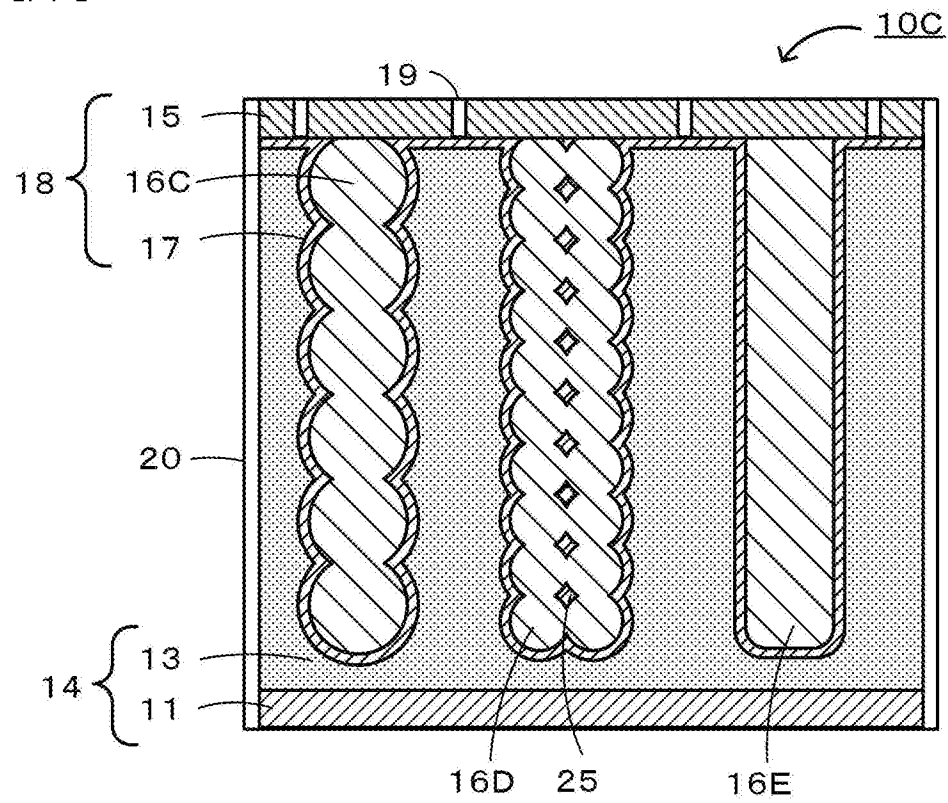
前記第 1 活物質流体には、リチウムを含む支持塩と非水系電解液とが含まれ、

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。

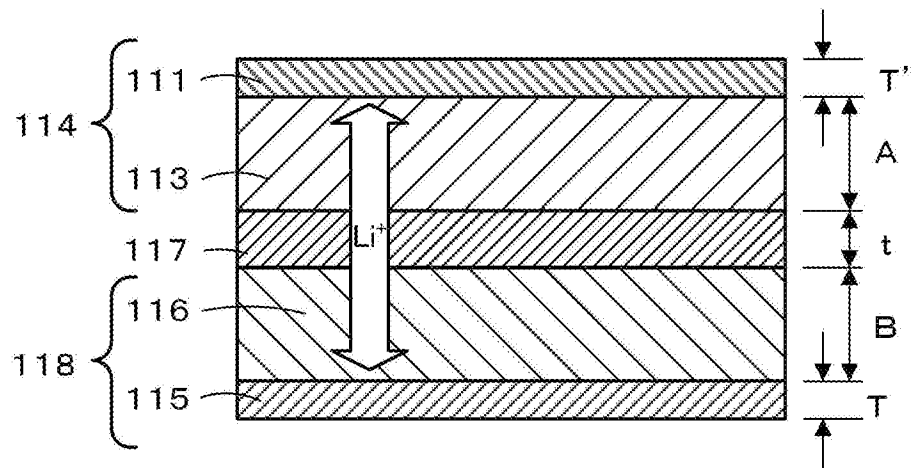
[図1]



↙ 10B



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/038060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M10/04(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M2/30(2006.01)i, H01M4/02(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/75(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M10/04, H01M2/16, H01M2/26, H01M2/30, H01M4/02, H01M4/13, H01M4/62, H01M4/75, H01M10/052, H01M10/0565, H01M10/0566

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2017
Registered utility model specifications of Japan 1996-2017
Published registered utility model applications of Japan 1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-078119 A (NGK INSULATORS, LTD.) 03 April 2008, & US 2008/0081257 A1 & EP 1892788 A1	1-10
A	JP 2002-222653 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 09 August 2002, (Family: none)	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2017/038060

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-505434 A (TEL AVIV UNIVERSITY FUTURE TECHNOLOGY DEVELOPMENT L.P.) 21 February 2008, & US 2009/0142656 A1 & EP 1769545 A2 & CN 101427415 A	1-10
A	WO 2013/018563 A1 (GS YUASA INTERNATIONAL LTD.) 07 February 2013, & US 2014/0193701 A1 & US 2017/0084945 A1 & EP 2741346 A1 & CN 103718340 A	1-10
A	JP 11-238524 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP.) 31 August 1999 (Family: none)	1-10
A	JP 2001-243975 A (NIPPONDENSO CO., LTD.) 07 September 2001 (Family: none)	1-10
A	WO 2006/080265 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 03 August 2006, & US 2009/0017380 A1 & CN 101107746 A	1-10
A	JP 2015-511369 A (ENOVIX CORPORATION) 16 April 2015, & US 2013/0189602 A1 & US 2014/0329132 A1 & US 2016/0233486 A1 & EP 2807694 A1 & TW 201332187 A & CN 104094451 A & KR 10-2014-0135691 A & HK 1202988 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/04(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M2/26(2006.01)i, H01M2/30(2006.01)i,
H01M4/02(2006.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/75(2006.01)i,
H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0565(2010.01)i, H01M10/0566(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M10/04, H01M2/16, H01M2/26, H01M2/30, H01M4/02, H01M4/13, H01M4/62, H01M4/75, H01M10/052,
H01M10/0565, H01M10/0566

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-078119 A（日本碍子株式会社）2008.04.03, & US 2008/0081257 A1 & EP 1892788 A1	1-10
A	JP 2002-222653 A（住友電気工業株式会社）2002.08.09, （ファミリーなし）	1-10

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.12.2017

国際調査報告の発送日

09.01.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

富士 美香

4 X

9271

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-505434 A (テル アビブ ユニバーシティ フューチャー テクノロジー ディベロップメント リミティド パートナーシッ プ) 2008.02.21, & US 2009/0142656 A1 & EP 1769545 A2 & CN 101427415 A	1-10
A	WO 2013/018563 A1 (株式会社G Sユアサ) 2013.02.07, & US 2014/0193701 A1 & US 2017/0084945 A1 & EP 2741346 A1 & CN 103718340 A	1-10
A	JP 11-238524 A (三菱マテリアル株式会社) 1999.08.31, (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2001-243975 A (株式会社日立製作所) 2001.09.07, (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2006/080265 A1 (松下電器産業株式会社) 2006.08.03, & US 2009/0017380 A1 & CN 101107746 A	1-10
A	JP 2015-511369 A (エノビクス・コーポレイション) 2015.04.16, & US 2013/0189602 A1 & US 2014/0329132 A1 & US 2016/0233486 A1 & EP 2807694 A1 & TW 201332187 A & CN 104094451 A & KR 10-2014-0135691 A & HK 1202988 A	1-10