

(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2005-203131

(P2005-203131A)

(43) 公開日 平成17年7月28日(2005.7.28)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/40	HO 1 M 10/40	5HO28
HO 1 G 9/016	HO 1 M 4/32	5HO29
HO 1 G 9/058	HO 1 M 4/38	5HO50
HO 1 G 9/155	HO 1 M 4/44	
HO 1 M 4/32	HO 1 M 4/48	

審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-5527 (P2004-5527)  
 (22) 出願日 平成16年1月13日 (2004.1.13)

(特許庁注：以下のものは登録商標)  
 1. ポケットベル

(71) 出願人 000005108  
 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 100091096  
 弁理士 平木 祐輔  
 (72) 発明者 熊代 祥晃  
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内  
 (72) 発明者 新井 寿一  
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内  
 (72) 発明者 小林 満  
 茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

最終頁に続く

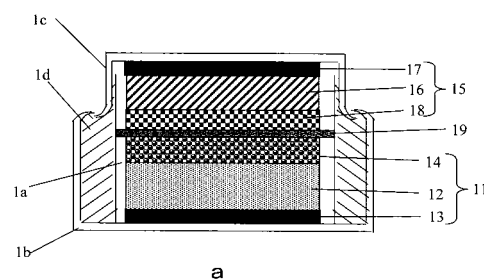
(54) 【発明の名称】 エネルギーデバイス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高入出力特性、特に低温での特性の優れたエネルギーデバイスを提供する。

【解決手段】 主に活物質の酸化状態が変化し、電荷が活物質内部に移動するファラデー的な反応と、主に活物質表面にイオンが物理的に吸脱着されることで電荷を蓄積・放出する非ファラデー的な反応の両方の反応機構により電気エネルギーを貯蔵・放出することを特徴とするエネルギーデバイス。及び、主に活物質の酸化状態が変化し、電荷が電極界面を通して活物質に移動するファラデー的な反応で、反応速度が遅いものと速いものの少なくとも2種の反応機構により電気エネルギーを貯蔵・放出することを特徴とするエネルギーデバイスを作製することで低温での出力特性を改善した。また、主に活物質の酸化状態が変化し、電荷が電極界面を通して活物質に移動するファラデー的な反応で、反応速度が遅いものと速いものの少なくとも2種の反応機構により電気エネルギーを貯蔵、放出することを特徴とするエネルギーデバイス。

【選択図】 図1 a



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

主に活物質の酸化状態が変化し、電荷が活物質内部に移動するファラデー的な反応機構と、主に活物質表面にイオンが物理的に吸脱着されることで電荷を蓄積・放出する非ファラデー的な反応機構の両方の反応機構を有し、これら両反応機構により電気エネルギーを貯蔵・放出するエネルギーデバイスにおいて、前記ファラデー的な反応と、前記非ファラデー的な反応のそれぞれの反応が生じる少なくとも2つの領域を有する正極板及び負極板の2種の電極を有することを特徴とするエネルギーデバイス。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のエネルギーデバイスにおいて、前記非ファラデー的な反応が起こる領域と、前記ファラデー的な反応が起こる領域を横に配した正極板及び負極板の2種の電極を有することを特徴とするエネルギーデバイス。

10

## 【請求項 3】

請求項 1 に記載のエネルギーデバイスにおいて、前記非ファラデー的な反応が起こる領域と、前記ファラデー的な反応が起こる領域を縦に配した正極板及び負極板の2種の電極を有することを特徴とするエネルギーデバイス。

## 【請求項 4】

請求項 1 に記載のエネルギーデバイスにおいて、前記非ファラデー的な反応が起こる領域を、前記ファラデー的な反応が起こる領域の表層に配した負極板と、前記ファラデー的な反応が生じる領域のみを有する正極板の2種の電極を有することを特徴とするエネルギーデバイス。

20

## 【請求項 5】

主に活物質の酸化状態が変化し、電荷が電極界面を通して活物質に移動するファラデー的な反応機構を有し、該ファラデー的な反応の反応速度が遅いものと速いものの少なくとも2種の反応機構により電気エネルギーを貯蔵・放出することを特徴とするエネルギーデバイス。

## 【請求項 6】

請求項 5 に記載のエネルギーデバイスにおいて、前記ファラデー的な反応で、反応速度が遅いものと速いものの異なる少なくとも2種の反応機構からなる正極板及び負極板の2種の電極を有することを特徴とするエネルギーデバイス。

30

## 【請求項 7】

請求項 5 に記載のエネルギーデバイスにおいて、前記ファラデー的な反応で、反応速度が速い領域を反応速度が遅い領域の表層に配した正極板と、前記ファラデー的な反応の一方のみが起こる層を有する負極板の2種の電極を有することを特徴とするエネルギーデバイス。

## 【請求項 8】

請求項 5 に記載のエネルギーデバイスにおいて、前記ファラデー的な反応で、反応速度が速い領域を反応速度が遅い領域の表層に配した負極板と、前記ファラデー的な反応の一方のみが起こる層を有する正極板の2種の電極を有することを特徴とするエネルギーデバイス。

40

## 【請求項 9】

請求項 1 に記載のエネルギーデバイスにおいて、前記正極板と前記負極板とを電氣的に絶縁し、これら正極板と前記負極板の間に可動イオンのみを通す絶縁層を設けたことを特徴とするエネルギーデバイス。

## 【請求項 10】

請求項 1 に記載のエネルギーデバイスにおいて、前記正極板と前記負極板とを電氣的に絶縁し、可動イオンのみを通す絶縁層を設けたことを特徴とするエネルギーデバイス。

## 【請求項 11】

請求項 1 に記載のエネルギーデバイスにおいて、前記正極板と前記負極板の間にポリマー及び電解液からなるゲル状電解質を設けたことを特徴とするエネルギーデバイス。

50

## 【請求項 1 2】

請求項 1 に記載のエネルギーデバイスにおいて、ファラデー的な反応が起こる活物質として、リチウムイオンの挿入離脱可能な正極と負極を用い、可動イオンの供給源として  $Li$  塩または  $Li$  化合物を含んでいることを特徴とするエネルギーデバイス。

## 【請求項 1 3】

請求項 1 に記載のエネルギーデバイスにおいて、ファラデー的な反応が起こる活物質として、ニッケル酸化物を主活物質とした正極と水素吸蔵合金を主活物質とした負極を用い、可動イオンの供給源が水酸化物イオンを生じる化合物を含んでいることを特徴とするエネルギーデバイス。

## 【請求項 1 4】

請求項 1 に記載のエネルギーデバイスにおいて、ファラデー的な反応が起こる活物質として、ニッケル酸化物を主活物質とした正極とカドミウムを主活物質とした負極を用い、可動イオンの供給源が水酸化物イオンを生じる化合物を含んでいることを特徴とするエネルギーデバイス。

10

## 【請求項 1 5】

請求項 1 に記載のエネルギーデバイスにおいて、ファラデー的な反応が起こる活物質として、二酸化鉛を主活物質とした正極と金属鉛を主活物質とした負極を用い、電解液として硫酸水溶液を用いたことを特徴とするエネルギーデバイス。

## 【請求項 1 6】

請求項 1 に記載のエネルギーデバイスにおいて、非ファラデー的な反応が起こる活物質が、炭素材料であることを特徴とするエネルギーデバイス。

20

## 【請求項 1 7】

請求項 6 記載のエネルギーデバイスにおいて、遅いファラデー的な反応が起こる活物質として、リチウムイオンの挿入離脱可能な正極と負極を用い、可動イオンの供給源として  $Li$  塩または  $Li$  化合物を含んでいることを特徴とするエネルギーデバイス。

## 【請求項 1 8】

請求項 6 記載のエネルギーデバイスにおいて、遅いファラデー的な反応が起こる活物質として、ニッケル酸化物を主活物質とした正極と水素吸蔵合金を主活物質とした負極を用い、可動イオンの供給源が水酸化物イオンを生じる化合物を含んでいることを特徴とするエネルギーデバイス。

30

## 【請求項 1 9】

請求項 6 記載のエネルギーデバイスにおいて、遅いファラデー的な反応が起こる活物質として、ニッケル酸化物を主活物質とした正極とカドミウムを主活物質とした負極を用い、可動イオンの供給源が水酸化物イオンを生じる化合物を含んでいることを特徴とするエネルギーデバイス。

## 【請求項 2 0】

請求項 6 記載のエネルギーデバイスにおいて、遅いファラデー的な反応が起こる活物質として、二酸化鉛を主活物質とした正極と金属鉛を主活物質とした負極を用い、電解液として硫酸水溶液を用いたことを特徴とするエネルギーデバイス。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電気エネルギーを貯蔵、放出するエネルギーデバイスに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、電気自動車やハイブリッド自動車、あるいは電動工具などの電源として、これまでよりも高入出力の電源が求められており、さらに急速な充放電が可能で、しかも高容量化された電源が求められている。特に温度依存性が小さく、 $-20$ 、 $-30$  という低温においてもより入出力特性を維持できる電源が求められている。

50

## 【0003】

これまでは、以上のような要求に対し、リチウム二次電池、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池、鉛蓄電池などの、反応機構が主にファラデー的である二次電池をより高性能にすることや、反応機構が非ファラデー的であり、瞬間的な入出力の電源として入出力特性、低温環境下での特性が良好な電気二重層キャパシタとの併用によって対処してきた。また、高エネルギー密度、高出力密度、低温特性の改善を目的として、リチウム二次電池内部でリチウム二次電池正極に電気二重層キャパシタの材料として用いられる活性炭を混合したリチウム二次電池が下記特許文献1に開示されている。

## 【0004】

【特許文献1】特開2002-260634号公報

10

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

しかし、二次電池では、大電流での充放電特性が悪く、特に低温状態において、著しく入出力特性が低下する。また、電気二重層キャパシタは、エネルギー密度が低いという問題があった。また、リチウム二次電池内部でリチウム二次電池の正極に電気二重層キャパシタの材料として用いられる活性炭を混合した場合、活性炭の配合量を増加させることが困難であり、キャパシタの容量が小さいため、十分な改善が見られていない。

## 【0006】

本発明は、上記のような課題を解消し、低温での入出力特性の優れた新規のエネルギー

20

デバイスを提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明者らは、1つのデバイス内に大きな入出力を受持つ機能と、高電圧とエネルギー容量を受持つ機能を併せ持つハイブリッド型エネルギーデバイスによって、上記課題が解決されることを見出した。即ち、第1に本発明のエネルギーデバイスは、主に活物質の酸化状態が変化し、電荷が活物質内部に移動するファラデー的な反応と、主に活物質表面にイオンが物理的に吸脱着されることで電荷を蓄積・放出する非ファラデー的な反応の両方の反応機構を有する。第2に本発明のエネルギーデバイスは、主に活物質の酸化状態が変化し、電荷が電極界面を通して活物質に移動するファラデー的な反応で、反応速度が遅いものと速いものの少なくとも2種の反応機構を有する。

30

## 【0008】

本発明における『ファラデー的な反応』とは、活物質の酸化状態が変化し、電荷が電気二重層を通過し、電極界面を通して活物質内部に移動する反応を意味する。これは一次電池や二次電池の反応と類似の機構である。一方、『非ファラデー的な反応』とは、電極界面を通過する電荷移動は起こらず、電極表面にイオンが物理的に吸着脱離されることで電荷を蓄積・放出する反応を意味する。これは電気二重層キャパシタの反応と類似の機構である。

## 【0009】

同様に、本発明における主にファラデー的な反応が生じる層とは、活物質の酸化状態が変化し、電荷が電気二重層を通過し、電極界面を通して活物質内部に移動する反応が生じる層を意味する。一方、主に非ファラデー的な反応が生じる層とは、電極界面を通過する電荷移動は起こらず、電極表面にイオンが物理的に吸着脱離されることで電荷を蓄積・放出する層を意味する。

40

## 【0010】

また、非ファラデー的な反応のように、電荷が電極界面に蓄積されると同時に、活物質との電子のやりとりが起こるファラデー的な反応を伴う反応がある。これはレドックスキャパシタと呼ばれるエネルギーデバイスの反応と類似の機構である。これはファラデー反応を伴うが、二次電池などでのファラデー反応よりも反応速度が速い。このことから本発明ではレドックスキャパシタと二次電池などのそれぞれのファラデー的な反応を、反応速

50

度の異なるファラデー的な反応と称することとし、レドックスキャパシタを反応速度が速いファラデー反応、二次電池を反応速度の遅いファラデー反応と称する。

【0011】

なお、『ファラデー的』及び『非ファラデー的』なる用語は、バッテリーのタイプとエネルギー貯蔵形式として、『ファラデー的』及び『非ファラデー的』なる用語を用いて類型化されている。又、本発明は、非ファラデー反応が生じる層が対向する電極により近い側に集中させることが出来るため、キャパシタを用いた効果をより発現できると考える。尚、本発明においては、非ファラデー反応が生じる層が対向する電極側に露出している部分の面積が30～100%であることが好ましい。

【発明の効果】

10

【0012】

本発明の構成のエネルギーデバイスにより、特に低温における出力特性の優れたエネルギーデバイスを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の一実施形態を図1に基づいて以下に説明する。図1(a)は、本発明の一つの実施形態におけるコイン型のエネルギーデバイスの断面を示す模式図である。11は正極板であり、正極集電体13上にファラデー反応が生じる層である正極12と正極12より反応速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層14を塗布することで作製される。15は負極板であり、負極集電体17上にファラデー反応が生じる層である負極16と負極16より反応速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層18を塗布することで作製される。

20

【0014】

これらの正極板11と負極板15の間に前記正極板と前記負極板とを電気的に絶縁し、可動イオンのみを通す絶縁層19を挟み、ケースに挿入後、電解液1aを注液することで製造する。尚、正極缶1b及び負極缶1cはガスケット1dにより封止されるとともに、互いに絶縁されている。絶縁層と電極に電解液1aを十分に保持させることによって、正極板11と負極板15の電気的絶縁を確保し、正極板と負極板間でイオンの授受を可能とする。

【0015】

尚、本実施形態における正・負極と前記層14,18とは、縦方向に配置され、これは正極から負極に向かう方向に積層されている状態を示す。

30

【0016】

コイン型以外の形状のエネルギーデバイスを作製することも可能である。円筒型の場合は、正極板、負極板の間に絶縁層を挿入した状態で巻回して電極群を製造する。また、電極を二軸で巻回すると、長円形型の電極群も得られる。角型の場合は、正極板と負極板を短冊状に切断し、正極板と負極板を交互に積層し、各電極間に絶縁層を挿入し、電極群を作製する。本発明は上で述べた電極群の構造に無関係であり、任意の構造に適用可能である。

【0017】

図1(b)に、本発明の他の実施形態を示す。図1(b)において、符合は図1(a)と同じである。本実施形態では、正極板及び負極板が絶縁層を挟んでコイン型電池の縦方向に並んでいる。本実施形態における正極と前記層14とは、横方向に配置され、正極集電体の広がり方向に積層されていることを示す。負極と前記層18との関係も同様である。

40

【0018】

ファラデー的な反応が起こる活物質として、リチウムイオンの挿入離脱可能な正極と負極を用いた場合の、正極板11、負極板15の作製方法について以下に説明する。正極の活物質は、リチウムを含有する酸化物からなる。これは例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ のような層状構造を有する酸化物や、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ や $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ のようなスピネル型の結晶構造を有するMnの酸化物、また、Mnの一部をCoやCr等の他の元素で置換したものを

50

用いることができる。

【0019】

正極活物質は一般に高抵抗であるため、導電剤として炭素粉末を混合することにより、正極活物質の電気伝導性を補っている。正極活物質と導電剤はともに粉末であるため、結着剤を混合して、集電体上に塗布、成型される。

【0020】

導電剤は、天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、カーボンブラック、非晶質炭素などを使用することが可能である。正極集電体は電解液に溶解しにくい材質であれば良く、例えばアルミニウム箔を用いることができる。正極活物質、導電剤、結着剤、および有機溶媒を混合した正極スラリーを、ブレードを用いて正極集電体へ塗布する方法、すなわちドクタ- 10  
ブレード法により正極を作製し、加熱により有機溶媒を乾燥する。

【0021】

本発明のエネルギーデバイスでは、このように作製した正極間にさらに反応速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層を塗布する。尚、本実施形態の場合、正極と前記層とが正極集電体に対して略垂直に形成されている。

【0022】

非ファラデー反応が生じる層としては、比表面積が大きく、広い電位範囲で酸化還元反応が起こらない物質、例えば活性炭、カーボンブラック、カーボンナノチューブなどの炭素材料を用いることができる。例えば、比表面積、材料コストの観点から活性炭を用いることが望ましい。より好ましくは、粒径が1～100 μm、比表面積が1000～300 20  
0 m<sup>2</sup>/gであり、ミクロ孔と呼ばれる直径0.002 μm以下の細孔、メソ孔と呼ばれる直径0.002～0.05 μmの細孔、およびマクロ孔と呼ばれる直径0.05 μm以上の細孔を有する活性炭を用いるものである。

【0023】

また、反応速度の速いファラデー反応が生じる層としては、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセン、ポリアセチレンなどの導電性高分子材料などといった材料や黒鉛の微粉などを用いることもできる。

【0024】

これらに結着剤を混合したスラリーを正極の上に塗布し、反応速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層を正極へ接着させている。このように作製した正極合剤と反応速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層を、加熱により有機溶媒を乾燥し、ロールプレスによって正極を加圧成形し、集電体と正極合剤と反応速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層を密着させることにより、正極板を作製することができる。 30

【0025】

ここで使用する結着剤とは、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂やポリビニルアルコール等の熱硬化性樹脂等である。負極活物質はリチウムを電気化学的に吸蔵・放出可能な黒鉛や非晶質炭素を利用可能である。炭素材料の他に、SnO<sub>2</sub>等の酸化物負極や、Li、SiやSn等を含有した合金材料を用いても構わない。また前記酸化物負極や前記合金材料と炭素材料との複合材料を用いることも可能である。 40

【0026】

負極活物質は一般的に粉末であるため、結着剤を混合して、集電体上に塗布、成型される。負極集電体はリチウムと合金化しにくい材質であれば良く、例えば銅箔を用いることができる。負極活物質、結着剤、および有機溶媒を混合した負極スラリーを、ドクタ-ブレード法などによって負極集電体へ付着させた後、有機溶媒を乾燥する。正極同様、さらにこの間に反応速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層を塗布することも可能である。尚、本実施形態の場合、負極と前記層とが負極集電体に対して略垂直に形成されている。

【0027】

非ファラデー反応が生じる層には、比表面積が大きく、広い電位範囲で酸化還元反応が起こらない物質、例えば活性炭、カーボンブラック、カーボンナノチューブなどの炭素材料や、黒鉛の微粉などリチウムイオンの吸蔵放出可能な物質を用いることもできる。また反応速度の速いファラデー反応が生じる層としては、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセン、ポリアセチレンなどの導電性高分子材料などといった材料や黒鉛の微粉などを用いることもできる。これらに結着剤を混合したスラリーを負極の上に塗布し、反応速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層を負極へ接着させている。しかし、ファラデー的な反応が起こる活物質としてリチウムイオンの挿入離脱可能な負極を用い、非ファラデー的な反応が起こる活物質として活性炭を用いた場合、活性炭の比表面積が大きいため、充電時に不可逆反応と呼ばれる電解液との副反応が活性炭の表面で発生し、放電容量の大幅な低下が起こるため、非ファラデー的な反応が生じる層を塗布することは好ましくない。

10

## 【0028】

以上のように塗布された負極をロールプレスによって負極を加圧成形することにより、負極板を作製することができる。絶縁層19は、前記正極板と前記負極板とを電氣的に絶縁し、可動イオンのみを通す絶縁層となるポリエチレン、ポリプロピレン、4フッ化エチレンなどの高分子系の多孔質フィルムなどで構成される。電解液1aは、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、メチルエチルカーボネート(MEC)などの有機溶媒に6フッ化リン酸リチウム(LiPF<sub>6</sub>)、4フッ化硼酸リチウム(LiBF<sub>4</sub>)などのリチウム塩電解質を体積濃度で0.5から2M程度含有したものをを用いることができる。

20

## 【0029】

ニッケル水酸化物やニッケル酸化物を基材とする正極と、水素吸蔵合金を備えた負極のそれぞれに対し、その上に反応速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層を構成する。正極活物質として水酸化ニッケルを用いた正極と、負極活物質としてカドミウムを用いた負極のそれぞれに対し、その上に反応速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層を構成する。-PbO<sub>2</sub>や-PbO<sub>2</sub>の二酸化鉛からなる正極と金属鉛からなる負極のそれぞれに対し、その上に反応速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層を構成する。

## 【0030】

反応速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層としては、比表面積が大きく、広い電位範囲で酸化還元反応が起こらない物質、例えば活性炭粉末、活性炭素繊維、カーボンブラック、カーボンナノチューブなどの炭素材料や、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアセン、ポリアセチレンなどの導電性高分子材料などといった材料などを用いることもできる。

30

## 【0031】

ニッケル水酸化物やニッケル酸化物を基材とする正極と水素吸蔵合金を備えた負極及び正極活物質として水酸化ニッケルを用いた正極と負極活物質としてカドミウムを用いた負極を用いた場合、電解液としては、アルカリ水溶液(水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなど)を用い、-PbO<sub>2</sub>や-PbO<sub>2</sub>の二酸化鉛からなる正極と金属鉛からなる負極を用いた場合、電解液としては、硫酸水溶液を用いる。

40

## 【0032】

以上、主に図1に基づき、正極板11、負極板15ともに速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層18を設けたが、図2に示すように正極板21にのみに速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層24を形成することも本発明に含まれる。尚、正極板、負極板の形態は、縦方向/縦方向、横方向/横方向、縦方向/横方向、横方向/縦方向を適宜選択して使用できる。

## 【0033】

又、図3に示すように、負極板34に速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層37を形成するだけでも本発明のエネルギーデバイスを作製可能である。

50

## 【0034】

さらに、図4、図5、図6に示すように、ゲル電解質49、58、68を、正極板41と負極板45、正極板51と負極板55、正極板61と負極板64の間に設けることによって本発明のエネルギーデバイスを作製可能である。

## 【0035】

ゲル電解質は、ポリエチレンオキッド(PEO)、ポリメタクリレート(PMMA)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(PVdF-HFP)などのポリマーを電解液で膨潤させて作製することもできる。

## 【0036】

本発明のエネルギーデバイスを複数個接続してエネルギーデバイスモジュールを得るためには、以下のように行う。得ようとする電圧に応じ、複数のエネルギーデバイスを直列に接続する。これらの個々の電圧を検知する手段と、各エネルギーデバイスに流れる充電及び放電電流を制御する手段を設置し、さらに前記2つの手段に指令を与える手段を設ける。これらの各手段の間では、電気的な信号によって通信が行われるようにする。

10

## 【0037】

充電時においては、前記電圧を検出する手段により検出された各エネルギーデバイスの電圧があらかじめ設定された充電電圧より低いときにはエネルギーデバイスに電流を流して充電を行う。電圧が前記設定された充電電圧に達したエネルギーデバイスは、指令を与える手段からの電気的な信号により充電電流を流さないようにして、エネルギーデバイスが過充電されることを防止する。

20

## 【0038】

また、放電時には、同様に各エネルギーデバイスの電圧を前記電圧検出手段により検知し、エネルギーデバイスが所定の放電電圧に達したときには放電電流が流れないようにする。電圧を検出するときの精度は、0.1V以下の電圧分解能を有することが望ましく、さらに望ましくは0.02V以下となるようにする。このように各エネルギーデバイスの電圧を精度よく検出し、かつエネルギーデバイスが過充電または過放電することなく動作するように制御することで、エネルギーデバイスモジュールを実現することができる。

## 【実施例】

## 【0039】

以下、本発明のエネルギーデバイスの実施例を示し、具体的に説明する。但し、本発明は以下に述べる実施例に限定されるものではない。

30

## 【0040】

## (比較例1)

図7に示す構成で、コイン型リチウム二次電池を作製した。正極72は次のように作製した。正極活物質は平均粒径10 $\mu$ mの $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ とし、導電助剤は平均粒径3マイクロm、比表面積13 $m^2/g$ の黒鉛質炭素と平均粒径0.04 $\mu$ m、比表面積40 $m^2/g$ のカーボンブラックを重量比4:1となるように混合したものをを用いた。結着剤としてポリフッ化ビニリデン8wt%を予めN-メチルピロリドンに溶解した溶液を用い、前記正極活物質、導電助剤及び、ポリフッ化ビニリデンが重量比85:10:5となるように混合し、十分に混練したものを正極スラリーとした。この正極スラリーを、厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔からなる正極集電体73の片面に塗布し、乾燥した。これをロールプレスでプレスして電極を作製した。正極合剤の重量は、15 $mg/cm^2$ となるようにした。この電極を直径が16mmの円盤状に打ち抜いて正極板71とした。負極75は以下の方法で作製した。

40

## 【0041】

負極活物質には、平均粒径10 $\mu$ mの非晶質炭素と平均粒径0.04 $\mu$ m、比表面積40 $m^2/g$ のカーボンブラックを重量比で95:5で機械的に混合した。結着剤としてポリフッ化ビニリデン8wt%を、予めN-メチルピロリドンに溶解した溶液を用い、先に混合した非晶質炭素とカーボンブラックからなる炭素材とポリフッ化ビニリデンが重量比

50



90 : 10となるように十分に混練した。このスラリーを、厚さ10  $\mu\text{m}$ の銅箔からなる負極集電体76の片面に塗布し、乾燥した。これをロールプレスでプレスして電極を作製した。負極合剤の重量は、4.5  $\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにした。この電極を直径が16 mmの円盤状に打ち抜いて負極板74とした。正負極の間には厚さ40  $\mu\text{m}$ のポリエチレン多孔質セパレータ77を挟んで、1  $\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{LiPF}_6$ のエチレンカーボネートとジメチルカーボネート(体積比: 1/1)の混合系電解液78を注液した。尚、正極缶79及び負極缶7aはガスケット7bにより封止されるとともに、互いに絶縁されている。

【0042】

(実施例1)

図2に示す構成で、コイン型のエネルギーデバイスを作製した。正極22は、正極合剤の重量を12  $\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにした以外は比較例1の正極72と同様にして、厚さ20  $\mu\text{m}$ のアルミニウム箔からなる正極集電体23の片面に塗布し、乾燥した。また、比表面積が2000  $\text{m}^2/\text{g}$ の活性炭と平均粒径0.04  $\mu\text{m}$ 、比表面積40  $\text{m}^2/\text{g}$ のカーボンブラックを重量比8:1となるように混合し、結着剤としてポリフッ化ビニリデン8 wt%を予めN-メチルピロリドンに溶解した溶液を用い、前記活性炭、カーボンブラック及び、ポリフッ化ビニリデンが重量比80:10:10となるように混合し、十分に混練したものをスラリーとした。このスラリーを正極22の上に塗布し、非ファラデー反応を生じる層24を形成した。これを乾燥し、ロールプレスでプレスして電極を作製した。この電極を直径が16 mmの円盤状に打ち抜いて正極板21とした。

10

【0043】

正極22と非ファラデー反応を生じる層24の総重量は、15  $\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにした。このとき正極22と非ファラデー反応を生じる層24の総重量に対する正極活物質、導電助剤、ポリフッ化ビニリデン(活性炭/正極活物質: 19 wt%)及び活性炭の重量比は68:10:6:16であり、活性炭の重量は16 wt%であった。負極26は比較例1の負極75と同様にして負極集電体27上に塗布、プレスして電極を作製した。この電極を直径が16 mmの円盤状に打ち抜いて負極板25とした。正負極板の間には厚さ40  $\mu\text{m}$ のポリエチレン多孔質セパレータ28を挟んで、1  $\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{LiPF}_6$ のエチレンカーボネートとジメチルカーボネート(体積比: 1/1)の混合系電解液29を注液した。尚、正極缶2a及び負極缶2bはガスケット2cにより封止されるとともに、互いに絶縁されている。尚、活性炭の塗布量(活物質に対する活性炭の量)は16~40%であることが好ましい。

20

30

【0044】

(比較例2)

実施例1における正極22と非ファラデー反応を生じる層24の総重量に対する正極活物質、導電助剤、ポリフッ化ビニリデン及び活性炭の重量比68:10:6:16となるようにした以外は、比較例1の正極72と同様にして電極を作製した。しかし、この電極は、ロールプレスでプレスした際にほとんどの合剤がアルミニウム箔から剥がれ落ち、正常な電極を得ることは出来なかった。

【0045】

(比較例3)

正極活物質、導電助剤、ポリフッ化ビニリデン及び活性炭の重量比を74:10:6:10となるようにした以外は、比較例1の正極72と同様にして電極を作製した。この正極は、活性炭を含んでいるが、実施例1の正極22と非ファラデー反応を生じる層24のように積層されているものではなく、正極72の中に活性炭が混合されているものである。この正極を用いた以外は、比較例1と同様にしてコイン型リチウム二次電池を作製した。

40

【0046】

実施例1のエネルギーデバイスと比較例1、比較例3のリチウム二次電池を用いて、以下に示す方法で低温での出力特性を評価した。

【0047】

(出力特性評価方法)

上記それぞれのエネルギーデバイスとリチウム二次電池を、温度25において、以下

50

の条件で充放電した。まず、電圧 4.1 V まで電流密度  $0.85 \text{ mA/cm}^2$  の定電流で充電した後、4.1 V で定電圧充電をする定電流定電圧充電を 3 時間行った。充電が終了した後に、30 分の休止時間をおき、放電終止電圧 2.7 V まで、 $0.28 \text{ mA/cm}^2$  の定電流で放電した。

【0048】

同様の充放電を 5 サイクル繰り返した。この後、 $85 \text{ mA/cm}^2$  の定電流で充電した後、4.1 V で定電圧充電をする定電流定電圧充電を 3 時間行った。この 4.1 V まで充電している状態を  $\text{DOD} = 0\%$  とする。この状態でエネルギーデバイス、リチウム二次電池を、温度 -30 の恒温槽に入れた。その後、1 時間程度経過した後、 $0.08 \text{ mA/cm}^2$ 、 $1.7 \text{ mA/cm}^2$ 、 $3.4 \text{ mA/cm}^2$  の電流で 10 秒間の短い時間での放電を行い、出力特性を調べた。

10

【0049】

各放電後 10 分間休止し、その後、それぞれの放電により放電した容量分を  $0.17 \text{ mA/cm}^2$  で充電する。例えば  $1.7 \text{ mA/cm}^2$  で 10 秒間放電した後の充電は  $0.17 \text{ mA/cm}^2$  で 100 秒間行う。この充電後には 30 分の休止を置き、電圧が安定した後、次の測定をするようにした。この後、 $\text{DOD} = 40\%$  の電圧まで、 $0.17 \text{ mA/cm}^2$  の定電流で放電した。

【0050】

この後、先に示した  $\text{DOD} = 0\%$  と同じ条件で、出力特性を調べた。この 10 秒間の充放電試験により得られた充放電曲線から放電開始 2 秒目の電圧を読み取り、横軸を測定時の電流値とし、縦軸を測定開始 2 秒目の電圧としてプロットし、図 8 に示すような  $I-V$  特性から最小自乗法で求めた直線で外挿し、2.5 V と交わる点 P を求めた。出力は、(外挿した交点 P の電流値  $I_{\text{max}}$ )  $\times$  (各充放電の開始電圧  $V_0$ ) として計算した。

20

【0051】

表 1 に示す低温特性評価結果は、実施例 1 のエネルギーデバイスの出力を 1 とした相対値である。 $\text{DOD} = 0$ 、 $40\%$  とともに実施例 1 のエネルギーデバイスの特性が比較例 1 のリチウム二次電池の特性を上回っており、 $\text{DOD} = 40\%$  においては 2 倍近い出力を得ることができた。

【0052】

【表 1】

30

項目	出力比	
	DOD=0%	DOD=40%
実施例1	1	1
比較例1	0.88	0.56
比較例3	0.94	0.62

40

【0053】

図 9 に、実施例 1 のエネルギーデバイス、比較例 1 のリチウム二次電池を -30、 $\text{DOD} = 40\%$  において  $3.4 \text{ mA/cm}^2$  で 10 秒間放電した際の放電曲線を示す。図 9 を見ると、実施例 1 のエネルギーデバイスの放電開始後からの電圧変化は、比較例 1 のリチウム二次電池よりも明らかに小さくなっており、出力特性が改善されていることが分る。以上のことから、本発明のエネルギーデバイスを用いることで、低温での出力特性を大幅に改善可能であることが分る。

【0054】

50

## (実施例2)

図10に示す構成で、コイン型のエネルギーデバイスを作製した。活物質として水酸化ニッケル粉末と導電助剤であるコバルト水酸化物を混合したものに、PVA(ポリビニルアルコール)を水に溶かしたものに混合してペーストを調整し、このペーストをNiからなる発泡金属に充填した後、乾燥、プレスして正極101を得る。この正極102の上に、活性炭と導電助剤であるカーボンブラックを混合したものに、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)を水に溶かしたものに混合してペーストを調整したスラリーを塗布し、非ファラデー反応を生じる層103を形成する。これを乾燥し、ロールプレスでプレスして電極を作製する。この電極を直径が16mmの円盤状に打ち抜いて正極板101とする。

## 【0055】

次にAB5系水素吸蔵合金を粉砕し、得られた水素吸蔵合金粉末に、導電材であるカーボンブラック、結着剤であるカルボキシメチルセルロースおよび水を添加し、混練することによりペーストを調製する。このペーストをパンチドメタルに塗布し、乾燥した後、プレスして負極105を得る。この負極85の上に、活性炭と導電助剤であるカーボンブラックを混合したものに、PTFE(ポリテトラフルオロエチレン)を水に溶かしたものに混合してペーストを調整したスラリーを塗布し、非ファラデー反応を生じる層106を形成する。これを乾燥し、ロールプレスでプレスして電極を作製する。この電極を直径が16mmの円盤状に打ち抜いて負極板104とする。正負極板の間にはセパレータ107を挟んで、アルカリ電解液としては、30% KOH水溶液108を注液する。尚、正極缶109及び負極缶10aはガスケット10bにより封止されるとともに、互いに絶縁されている。

## 【0056】

## (実施例3)

図11に示す構成で、コイン型のエネルギーデバイスを作製した。正極112は、比較例1の正極スラリーを用いて1mm幅で厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔からなる正極集電体113の片面に塗布し、1mm間隔で未塗布部を設け、乾燥した。正極合剤の重量は、25mg/cm<sup>2</sup>となるようにした。また、比表面積が2000m<sup>2</sup>/gの活性炭と平均粒径0.04 $\mu$ m、比表面積40m<sup>2</sup>/gのカーボンブラックを重量比8:1となるように混合し、結着剤としてポリフッ化ビニリデン8wt%を予めN-メチルピロリドンに溶解した溶液を用い、前記活性炭、カーボンブラック及び、ポリフッ化ビニリデンが重量比80:10:10となるように混合し、十分に混練したものをスラリーとした。このスラリーを正極集電体113の未塗布部に塗布し、非ファラデー反応を生じる領域114を形成した。これを乾燥し、ロールプレスでプレスして電極を作製した。この電極を直径が16mmの円盤状に打ち抜いて正極板111とした。正極112と非ファラデー反応を生じる領域114の総重量は、15mg/cm<sup>2</sup>となるようにした。このとき正極112と非ファラデー反応を生じる領域114の総重量に対する正極活物質、導電助剤、ポリフッ化ビニリデン及び活性炭の重量比は68:10:6:16であり、活性炭の重量は16wt%であった。負極116は比較例1の負極75と同様に負極集電体117上に塗布、プレスして電極を作製した。この電極を直径が16mmの円盤状に打ち抜いて負極板25とした。正負極板の間には厚さ40 $\mu$ mのポリエチレン多孔質セパレータ28を挟んで、1mol/dm<sup>3</sup> LiPF<sub>6</sub>のエチレンカーボネートとジメチルカーボネート(体積比:1/1)の混合系電解液119を注液した。尚、正極缶11a及び負極缶11bはガスケット11cにより封止されるとともに、互いに絶縁されている。

## 【0057】

## (実施例4)

図11に示す構成で、コイン型のエネルギーデバイスを作製した。正極112は、比較例1と実施例3の正極スラリーを用いて2mm幅で厚さ20 $\mu$ mのアルミニウム箔からなる正極集電体113の片面に塗布し、1mm間隔で未塗布部を設け、乾燥した。正極合剤の重量は、20mg/cm<sup>2</sup>となるようにした。また、実施例3と同様に比表面積が2000m<sup>2</sup>/gの活性炭と平均粒径0.04 $\mu$ m、比表面積40m<sup>2</sup>/gのカーボンブラックを重量比8:1となるように混合し、結着剤としてポリフッ化ビニリデン8wt%を予めN-メチルピロリドンに溶解した溶液を用い、前記活性炭、カーボンブラック及び、ポリフッ化ビニリ

10

20

30

40

50

デンが重量比80：10：10となるように混合し、十分に混練したものをスラリーとした。このスラリーを正極集電体113の未塗布部に塗布し、非ファラデー反応を生じる領域114を形成した。これを乾燥し、ロールプレスでプレスして電極を作製した。この電極を直径が16mmの円盤状に打ち抜いて正極板111とした。正極112と非ファラデー反応を生じる領域114の総重量は、 $15\text{ mg/cm}^2$ となるようにした。このとき正極112と非ファラデー反応を生じる領域114の総重量に対する正極活物質、導電助剤、ポリフッ化ビニリデン及び活性炭の重量比は68：10：6：16であり、活性炭の重量は16wt%であった。負極26は比較例1の負極75と同様にして負極集電体117上に塗布、プレスして電極を作製した。この電極を直径が16mmの円盤状に打ち抜いて負極板115とした。正負極板の間には厚さ40 $\mu\text{m}$ のポリエチレン多孔質セパレータ28を挟んで、 $1\text{ mol/dm}^3$  LiPF<sub>6</sub>のエチレンカーボネートとジメチルカーボネート（体積比：1/1）の混合系電解液119を注液した。尚、正極缶11a及び負極缶11bはガスケット11cにより封止されるとともに、互いに絶縁されている。

10

【0058】

実施例3と実施例4のエネルギーデバイスと比較例1のリチウム二次電池を用いて、上記方法で低温での出力特性を評価した。

【0059】

【表2】

20

項目	出力比	
	DOD=0%	DOD=40%
実施例3	1	1
実施例4	0.97	0.93
比較例1	0.88	0.56

30

【0060】

表2に示す低温特性評価結果は、実施例3のエネルギーデバイスの出力を1とした相対値である。DOD=0、40%とも実施例3のエネルギーデバイスの特性が比較例1のリチウム二次電池の特性を上回っており、DOD=40%においては約2倍近い出力を得ることができた。図12に実施例3と実施例4のエネルギーデバイス、比較例1のリチウム二次電池を-30℃、DOD=40%において3.4mA/cm<sup>2</sup>で10秒間放電した際の放電曲線を示す。実施例3と実施例4のエネルギーデバイスの放電開始後からの電圧変化は、比較例1のリチウム二次電池よりも明らかに小さくなっており、出力特性が改善されていることがわかる。以上のことから本発明のエネルギーデバイスを用いることで、低温での出力特性を大幅に改善可能である。

40

【0061】

以上、主に図11に基づき、正極板111にのみに速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層114を形成することも本発明に含まれる。又、図13に示すように、負極板134に速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層137を形成するだけでも本発明のエネルギーデバイスを作製可能である。

【0062】

さらに、図14、図15、図16に示すようにゲル電解質149、158、168を、正極板141と負極板145、正極板151と負極板155、正極板161と負極板164の間に設けることによって本発明のエネルギーデバイスを作製可能である。

【産業上の利用可能性】

50

## 【 0 0 6 3 】

本発明のエネルギーデバイスあるいはエネルギーデバイスモジュールの用途としては、特に限定されない。例えば、パーソナルコンピュータ、ワープロ、コードレス電話子機、電子ブックプレーヤ、携帯電話、自動車電話、ポケットベル、ハンディターミナル、トランシーバ、携帯無線機等の携帯情報通信機器の電源として、あるいは携帯コピー機、電子手帳、電卓、液晶テレビ、ラジオ、テープレコーダ、ヘッドホンステレオ、ポータブルCDプレーヤ、ビデオムービー、電気シェーバー、電子翻訳機、音声入力機器、メモリーカード、等の各種携帯機器の電源として、その他、冷蔵庫、エアコン、テレビ、ステレオ、温水器、オープン電子レンジ、食器洗い機、乾燥器、洗濯機、照明器具、玩具等の家庭用電気機器、さらに産業用途として、医療機器、電力貯蔵システム、エレベータ等への適用が可能である。本発明の効果は、特に高入出力を必要とする機器やシステムにおいて特に高く、例えば電気自動車、ハイブリッド電気自動車、ゴルフカート等の移動体用電源として使用があげられる。

10

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 6 4 】

【 図 1 a 】 本発明に係るコイン型のエネルギーデバイスの一例の断面を示す図である。

【 図 1 b 】 本発明に係るコイン型のエネルギーデバイスの一例の断面を示す図である。

【 図 2 】 本発明に係るコイン型のエネルギーデバイスの一例の断面を示す図である。

【 図 3 】 本発明に係るコイン型のエネルギーデバイスの一例の断面を示す図である。

【 図 4 】 本発明に係るコイン型のエネルギーデバイスの一例の断面を示す図である。

20

【 図 5 】 本発明に係るコイン型のエネルギーデバイスの一例の断面を示す図である。

【 図 6 】 本発明に係るコイン型のエネルギーデバイスの一例の断面を示す図である。

【 図 7 】 比較例 1 のコイン型リチウム二次電池の断面を示す図である。

【 図 8 】 出力特性の算出時に用いる I - V 特性を示すグラフである。

【 図 9 】 - 30 で測定した放電曲線を示すグラフである。

【 図 1 0 】 実施例 2 のコイン型のエネルギーデバイスの断面を示す図である。

【 図 1 1 】 実施例 3 のコイン型のエネルギーデバイスの断面を示す図である。

【 図 1 2 】 - 30 で測定した放電曲線を示すグラフである。

【 図 1 3 】 本発明に係るコイン型のエネルギーデバイスの一例の断面を示す図である。

【 図 1 4 】 本発明に係るコイン型のエネルギーデバイスの一例の断面を示す図である。

30

【 図 1 5 】 本発明に係るコイン型のエネルギーデバイスの一例の断面を示す図である。

【 図 1 6 】 本発明に係るコイン型のエネルギーデバイスの一例の断面を示す図である。

【 図 1 7 】 本発明に係るコイン型のエネルギーデバイスの一例の断面を示す図である。

## 【 符号の説明 】

## 【 0 0 6 5 】

11... 正極板、12... 正極、13... 正極集電体、14... 速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層、15... 負極板、16... 負極、17... 負極集電体、18... 速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層、19... 絶縁層、1a... 電解液、1b... 正極缶、1c... 負極缶、1d... ガスケット。

21... 正極板、22... 正極、23... 正極集電体、24... 速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層、25... 負極板、26... 負極、27... 負極集電体、28... 絶縁層、29... 電解液、2a... 正極缶、2b... 負極缶、2c... ガスケット。

40

31... 正極板、32... 正極、33... 正極集電体、34... 負極板、35... 負極、36... 負極集電体、37... 速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層、38... 絶縁層、39... 電解液、3a... 正極缶、3b... 負極缶、3c... ガスケット。

41... 正極板、42... 正極、43... 正極集電体、44... 速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層、45... 負極板、46... 負極、47... 負極集電体、48... 速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層、49... ゲル電解質、4a... 電解液、4b... 正極缶、4c... 負極缶、4d... ガスケット。

51... 正極板、52... 正極、53... 正極集電体、54... 速度の速いファラデー反応もしくは非ファ

50

ラデー反応が生じる層、55...負極板、56...負極、57...負極集電体、58...ゲル電解質、59...電解液、5a...正極缶、5b...負極缶、5c...ガスケット。

61...正極板、62...正極、63...正極集電体、64...負極板、65...負極、66...負極集電体、67...速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる層、68...ゲル電解質、69...電解液、6a...正極缶、6b...負極缶、6c...ガスケット。

71...正極板、72...正極、73...正極集電体、74...負極板、75...負極、76...負極集電体、77...絶縁層、78...電解液、79...正極缶、7a...負極缶、7b...ガスケット。

101...正極板、102...正極、103...非ファラデー反応が生じる層、104...負極板、105...負極、106...非ファラデー反応が生じる層、107...セパレータ、108...電解液、109...正極缶、10a...負極缶、10b...ガスケット。

10

111...正極板、112...正極、113...正極集電体、114...速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる領域、115...負極板、116...負極、117...負極集電体、118...絶縁層、119...電解液、11a...正極缶、11b...負極缶、11c...ガスケット。

131...正極板、132...正極、133...正極集電体、134...負極板、135...負極、136...負極集電体、137...速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる領域、138...絶縁層、139...電解液、13a...正極缶、13b...負極缶、13c...ガスケット。

141...正極板、142...正極、143...正極集電体、144...速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる領域、145...負極板、146...負極、147...負極集電体、148...速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる領域、149...ゲル電解質、14a...電解液、14b...正極缶、14c...負極缶、14d...ガスケット。

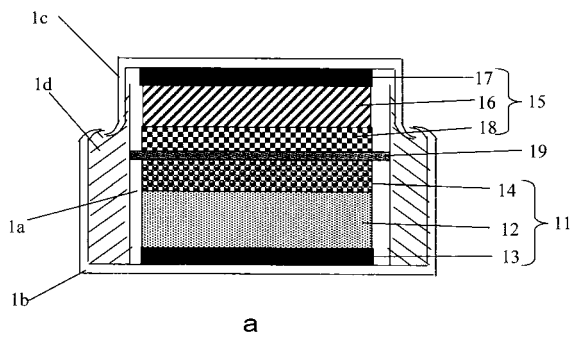
20

151...正極板、152...正極、153...正極集電体、154...速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる領域、155...負極板、156...負極、157...負極集電体、158...ゲル電解質、159...電解液、15a...正極缶、15b...負極缶、15c...ガスケット。

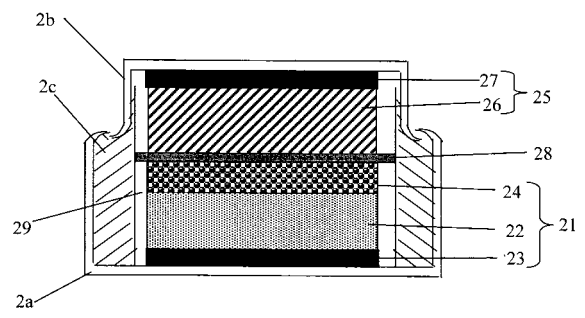
161...正極板、162...正極、163...正極集電体、164...負極板、165...負極、166...負極集電体、167...速度の速いファラデー反応もしくは非ファラデー反応が生じる領域、168...ゲル電解質、169...電解液、16a...正極缶、16b...負極缶、16c...ガスケット。

171...正極板、172...正極、173...正極集電体、174...負極板、175...負極、176...負極集電体、177...絶縁層、178...電解液、179...正極缶、17a...負極缶、17b...ガスケット。

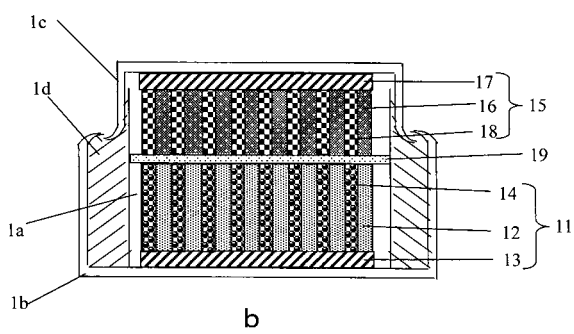
【図 1 a】



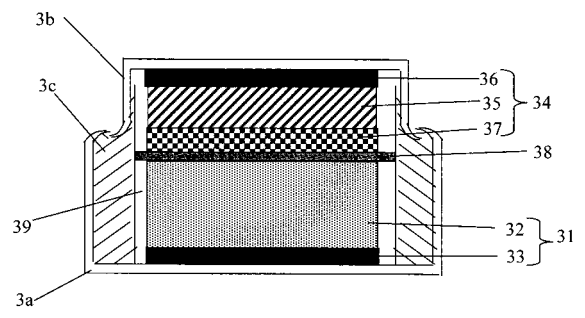
【図 2】



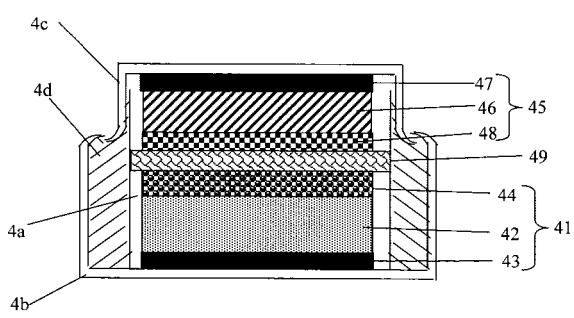
【図 1 b】



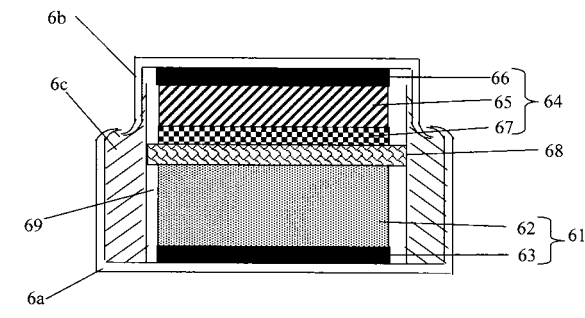
【図 3】



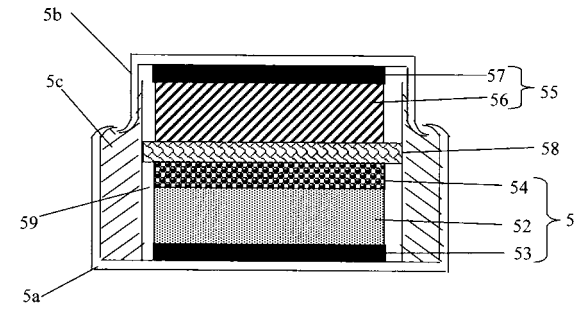
【図 4】



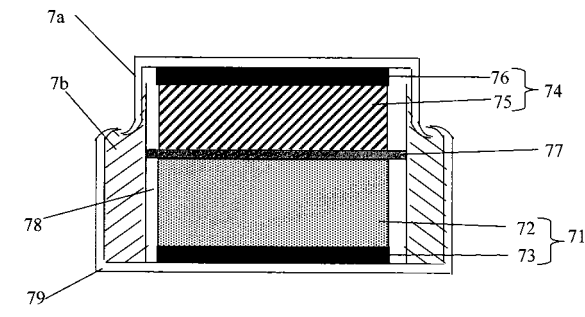
【図 6】



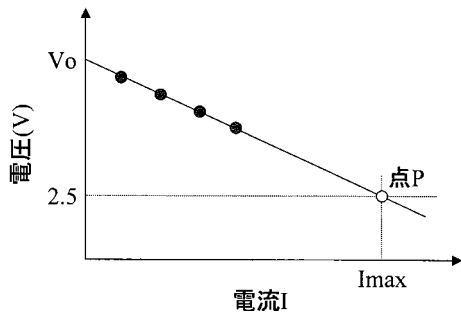
【図 5】



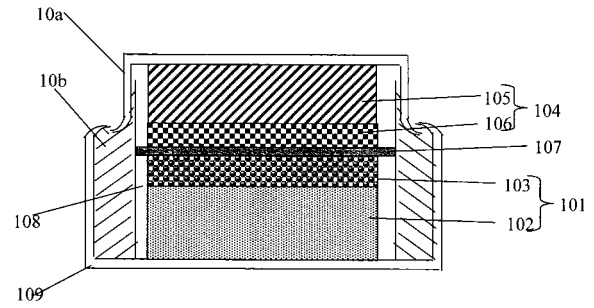
【図 7】



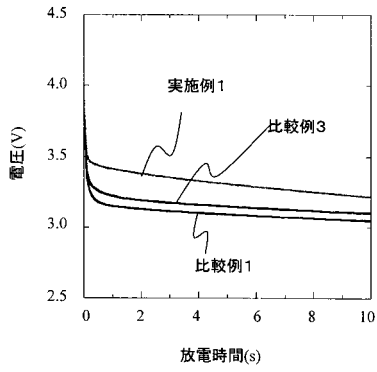
【 図 8 】



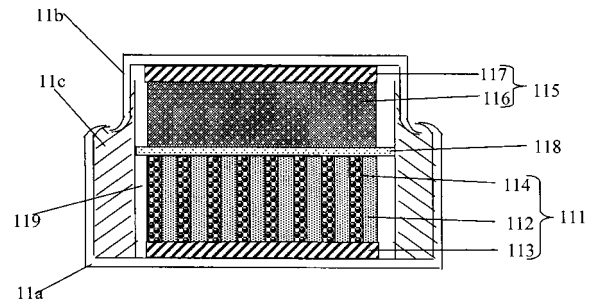
【 図 10 】



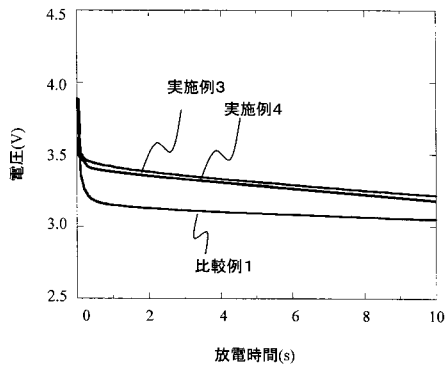
【 図 9 】



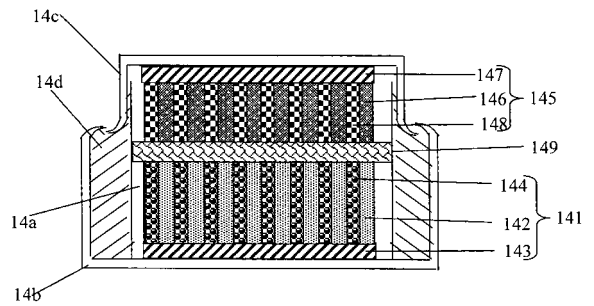
【 図 11 】



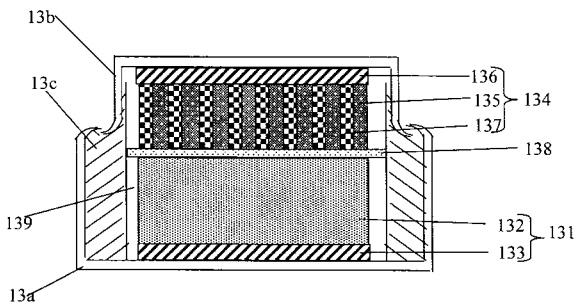
【 図 12 】



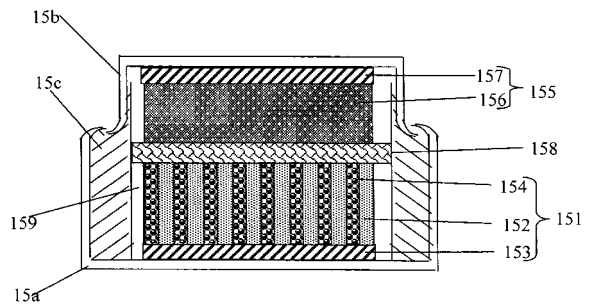
【 図 14 】



【 図 13 】

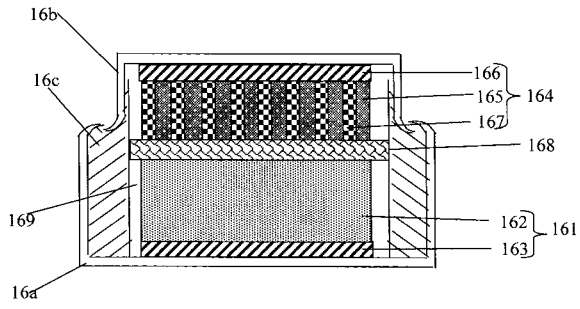


【 図 15 】

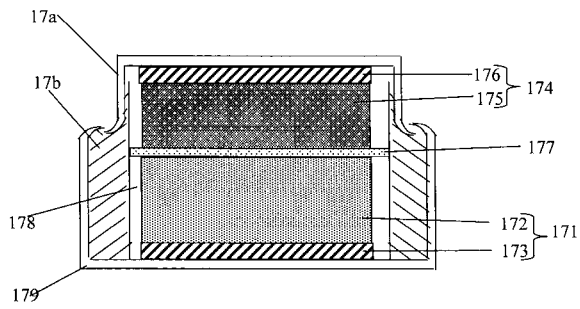




【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/38	H 0 1 M 4/56	
H 0 1 M 4/44	H 0 1 M 4/58	
H 0 1 M 4/48	H 0 1 M 10/06	L
H 0 1 M 4/56	H 0 1 M 10/30	Z
H 0 1 M 4/58	H 0 1 G 9/00	3 0 1 A
H 0 1 M 10/06	H 0 1 G 9/00	3 0 1 H
H 0 1 M 10/30	H 0 1 G 9/00	3 0 1 J

## (72)発明者 星 栄二

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

Fターム(参考) 5H028 AA01 AA06 CC08 CC11 CC20 EE01 EE05 EE10 FF03 HH10  
 5H029 AJ02 AK03 AL02 AL06 AL12 AM03 AM05 AM07 BJ03 BJ12  
 DJ06 DJ16 EJ04 EJ12 HJ12 HJ17  
 5H050 AA06 BA09 BA13 BA17 CA03 CA06 CA07 CA16 CA20 CA29  
 CB02 CB07 CB12 CB14 CB15 CB20 CB29 DA02 DA03 FA02  
 FA17 HA12 HA17