

(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2013-131503  
(P2013-131503A)

(43) 公開日 平成25年7月4日(2013.7.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 6/26 (2006.01)	HO 1M 6/26 A	5H017
HO 1M 4/06 (2006.01)	HO 1M 4/06 B	5H018
HO 1M 2/16 (2006.01)	HO 1M 2/16 M	5H021
HO 1M 6/18 (2006.01)	HO 1M 4/06 X	5H024
HO 1M 4/66 (2006.01)	HO 1M 6/18 A	5H025

審査請求 有 請求項の数 14 O L (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-26316 (P2013-26316)  
 (22) 出願日 平成25年2月14日 (2013.2.14)  
 (62) 分割の表示 特願2008-70702 (P2008-70702) の分割  
 原出願日 平成20年3月19日 (2008.3.19)

(71) 出願人 000128784  
 株式会社オハラ  
 神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番30号  
 (72) 発明者 加藤 高志  
 神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番30号 株式会社オハラ内  
 Fターム(参考) 5H017 AA00 AS10 BB08 CC03 DD05  
 EE01 EE08 HH03  
 5H018 AA10 HH01 HH03 HH04  
 5H021 EE21 HH03  
 5H024 AA00 AA12 CC07 DD09 DD14  
 EE01 EE05 FF01 FF11 FF31  
 HH13

最終頁に続く

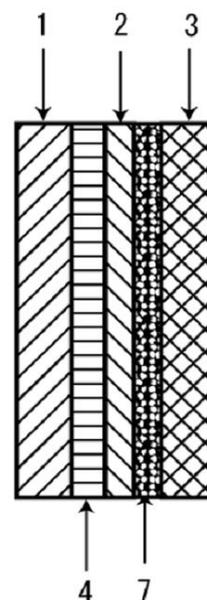
(54) 【発明の名称】 電池

(57) 【要約】

【課題】金属イオンを放出する能力を備えた負極と、水や海水などの液体を電池反応に寄与させる正極、および無機固体電解質を備えた電池において前記の無機固体電解質は前記正極と長時間接することにより、無機固体電解質の正極との界面から劣化が生じ、電池容量の低下や高い出力性能を取れなくなるとなる問題を解決すること。

【解決手段】正極と、金属イオンを放出する能力を備えた金属リチウムまたはリチウム合金である負極と、無機固体電解質を備えた電池であって、前記正極は、活物質と電解質を兼ねる水溶液を保持するように構成され、かつ、酸素および/または水を還元分解する能力を有する触媒材料を有し、前記正極と前記無機固体電解質の間に多孔質材料を有することにより、前記正極と前記無機固体電解質が非接触である電池。

【選択図】 図2



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極と、金属イオンを放出する能力を備えた金属リチウムまたはリチウム合金である負極と、無機固体電解質を備えた電池であって、

前記正極は、活物質と電解質を兼ねる水溶液を保持するように構成され、かつ、酸素および/または水を還元分解する能力を有する触媒材料を有し、

前記正極と前記無機固体電解質の間に多孔質材料を有することにより、前記正極と前記無機固体電解質が非接触である電池。

## 【請求項 2】

前記正極と前記無機固体電解質の間隔が 0.3 nm 以上である請求項 1 に記載の電池。

10

## 【請求項 3】

前記多孔質材料の空隙率が 50 ~ 99 % である請求項 1 または 2 に記載の電池。

## 【請求項 4】

前記正極は液体状の電解質を保持または流動させることができる多孔質、メッシュ状またはそれらの積層体を有する請求項 1 から 3 のいずれかに記載の電池。

## 【請求項 5】

前記正極は空隙率が 20 ~ 99.5 % である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電池。

## 【請求項 6】

前記正極は、酸素および/または水を還元分解する能力を有する触媒材料と電子伝導性を持つ集電部を有する請求項 1 から 4 のいずれかに記載の電池。

20

## 【請求項 7】

前記正極の集電部は少なくとも一部が金属で被覆された請求項 6 に記載の電池。

## 【請求項 8】

前記正極の集電部が耐海水性合金からなる請求項 6 または 7 に記載の電池。

## 【請求項 9】

前記正極の触媒材料は金属を含む平均粒子径 10 μm 以下の微粒子である請求項 1 から 8 のいずれかに記載の電池。

## 【請求項 10】

前記正極の触媒材料は金属を含むアスペクト比 2 以上の微粒子である請求項 1 から 8 のいずれかに記載の電池。

30

## 【請求項 11】

前記正極は、酸素および/または水を還元分解する能力を有する触媒材料を含み、前記触媒材料は電子伝導性を有する請求項 1 から 5 のいずれかに記載の電池。

## 【請求項 12】

前記正極の厚さは 10 μm 以上である請求項 1 から 11 のいずれかに記載の電池。

## 【請求項 13】

前記負極がリチウム金属を含む請求項 1 から 12 のいずれかに記載の電池。

## 【請求項 14】

前記無機固体電解質は  $Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}P_{3-z}Si_zO_{12}$  ( $0 < X < 0.6$ ,  $0.2 < Y < 0.8$ ,  $0 < Z < 1$ ,  $M = Al, Ga$ ) の結晶を含む請求項 1 から 13 のいずれかに記載の電池。

40

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は電池に関し、より詳しくは金属イオンを放出する能力を備えた負極と、水や海水などの液体を電池反応に寄与させる正極、および無機固体電解質を備えた電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

上記の様な電池は例えばリチウム/水セルとして特許文献 1 に開示されている。このよ

50

うな電池の構造は負極（例えばLi金属）/保護層/固体電解質/正極から構成され、正極は活物質となる水や海水などの活物質と電解質を兼ねる液体を保持するように構成され、さらに前記液体を還元分解する材料で構成される事が一般的である。

そして上記固体電解質は例えば金属イオン伝導性を有する無機固体電解質が用いられる。

【0003】

このような構成において、前記の無機固体電解質は前記正極と長時間接することにより、無機固体電解質の正極との界面から劣化が生じ、電池容量の低下や高い出力性能を取れなくなるとなる問題があった。

【先行技術文献】

10

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特表2007-513464号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記の問題に鑑み、本発明は無機固体電解質が劣化せず、上記正極との接触による無機固体電解質の劣化から生じる電池性能の低下の問題を解決した電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0006】

本発明者は上記の課題に鑑み鋭意研究を重ねた結果、前記正極と無機固体電解質を非接触として電池を構成することにより、無機固体電解質の劣化が生ずることなく信頼性の高い電池を提供することを見だしこの発明を完成したものであり、その具体的な構成は以下の通りである。

【0007】

(構成1)

正極と、金属イオンを放出する能力を備えた負極と、無機固体電解質を備えた電池であって、前記正極と前記無機固体電解質が非接触である電池。

(構成2)

30

前記正極と前記無機固体電解質の間隔が0.3nm以上である請求項1に記載の電池。

(構成3)

前記正極と前記無機固体電解質の間にスペーサー材料を有する請求項1または2に記載の電池。

(構成4)

前記正極と前記無機固体電解質の間に多孔質材料を有する請求項1または2に記載の電池。

(構成5)

前記多孔質材料の空隙率が50~99%である請求項4に記載の電池。

(構成6)

40

前記正極と前記無機固体電解質の間にスペーサー材料を含まない請求項1または2に記載の電池。

(構成7)

前記正極は酸素および/または水を還元分解する能力を有する請求項1~6のいずれかに記載の電池。

(構成8)

前記正極は液体状の電解質を保持または流動させることができる多孔質、メッシュ状またはそれらの積層体を有する請求項1から7のいずれかに記載の電池。

(構成9)

前記正極は空隙率が20~99.5%である請求項1から8のいずれかに記載の電池。

50

(構成 10)

前記正極は、酸素および/または水を還元分解する能力を有する触媒材料と電子伝導性を持つ集電部を有する請求項 1 から 9 のいずれかに記載の電池。

(構成 11)

前記正極の集電部は少なくとも一部が金属で被覆された請求項 10 に記載の電池。

(構成 12)

前記正極の集電部が耐海水性合金からなる請求項 10 または 11 に記載の電池。

(構成 13)

前記正極の触媒材料は金属を含む平均粒子径 10  $\mu\text{m}$  以下の微粒子である請求項 10 から 12 のいずれかに記載の電池。

10

(構成 14)

前記正極の触媒材料は金属を含むアスペクト比 2 以上の微粒子である請求項 10 から 12 のいずれかに記載の電池。

(構成 15)

前記正極は、酸素および/または水を還元分解する能力を有する触媒材料を含み、前記触媒材料は電子伝導性を有する請求項 1 から 9 のいずれかに記載の電池。

(構成 16)

前記正極の厚さは 10  $\mu\text{m}$  以上である請求項 1 から 15 のいずれかに記載の電池。

(構成 17)

前記負極がリチウム金属を含む請求項 1 から 16 のいずれかに記載の電池。

20

(構成 18)

前記無機固体電解質は  $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{P}_{3-z}\text{Si}_z\text{O}_{12}$  ( $0 < X < 0.6$ ,  $0.2 < Y < 0.8$ ,  $0 < Z < 1$ ,  $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) の結晶を含む請求項 1 から 17 のいずれかに記載の電池。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、無機固体電解質の劣化が生じず、電池性能の低下のない電池を得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

30

【図 1】本発明の電池の構成を示す概略図である。

【図 2】本発明の電池の構成を示す概略図である。

【図 3】本発明の電池の構成を示す概略図である。

【図 4】本発明の電池の正極の構成を示す概略図である。

【図 5】本発明の電池の正極の構成を示す概略図である。

【図 6】本発明の電池の正極の構成を示す概略図である。

【図 7】本発明の電池の正極の構成を示す概略図である。

【図 8】本発明の参考例 1 の電池の構成を示す概略図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

40

本発明について詳細に説明する。本発明の電池は図 1 に示す構成とすることができ、正極と、金属イオンを放出する能力を備えた負極と、無機固体電解質を備え、前記正極と前記無機固体電解質が非接触であることを特徴とする。このように前記正極と無機固体電解質を非接触としてその間に活物質と電解質を兼ねる液体を保持することによって、無機固体電解質の劣化を防止することができる。

ここで、本発明の電池は活物質と電解質を兼ねる液体が供給されることによって電池反応を生ずるものであるが、前記活物質と電解質を兼ねる液体を具備しない場合でも「電池」と定義する。本発明の電池は前記活物質と電解質を兼ねる液体が電池に供給されない状態で製造、流通、保管、または運搬され、電池使用時に必要に応じて前記活物質と電解質を兼ねる液体が本発明の電池へ供給される場合がある。

50

## 【 0 0 1 1 】

無機固体電解質と正極との間隔は、無機固体電解質の劣化を有効に防止する観点から 0 . 3 n m 以上であることが好ましく、 2 0 n m 以上であることがより好ましく、 5 0 n m 以上であることが最も好ましい。また、電池サイズをなるべく小さくしてエネルギー密度を高く維持する、または放電電流密度を高める為には無機固体電解質と正極との間隔は 1 0 0 μ m 以下であることが好ましく、 8 0 μ m 以下であることがより好ましく、 5 0 μ m 以下であることが最も好ましい。

ここで無機固体電解質と正極との間隔とは、無機固体電解質と正極の最短距離を意味する。ただし、この間隔は電池内の負極容量の大きさやセル構造、部材構成により異なるもので上記 1 0 0 μ m 以下であることが必ずしも必要ではない。

10

## 【 0 0 1 2 】

上記の様に無機固体電解質と正極を非接触とするためには、例えば図 1 に示すように無機固体電解質と正極の間にスペーサー材料を有するようにし、無機固体電解質と正極の間に活物質と電解質を兼ねる液体を保持すれば良い。無機固体電解質 - 正極間の周囲を全てスペーサー材料により密閉することによって前記液体を保持しても良いし、スペーサー材料は固体電解質 - 正極間の一部にのみ存在し、前記液体自身の持つ表面張力によって前記液体が保持される構造としても良い。また電池反応に寄与しない材料で電池の構成部材の一部または全部を囲うことによって前記液体が保持される構造としても良い。スペーサー材料は無機固体電解質および正極材料のどちらにも反応性が低い材料であれば好ましく、例えば水に溶解しない樹脂、セラミックス、アモルファス材料やそれらの複合材料等が例示される。

20

## 【 0 0 1 3 】

また、無機固体電解質と正極を非接触とするための別の態様においては、例えば図 2 に示すように無機固体電解質と正極の間に多孔質材料を有する様にしても良い。この場合は活物質と電解質を兼ねる液体は前記多孔質材料に保持される。この多孔質材料も前記のスペーサー材料と同様無機固体電解質および正極材料のどちらにも反応性が低い材料であれば好ましく、例えば多孔性樹脂フィルム、多孔質セラミックス、セラミックス繊維布、ガラス繊維布等が例示される。また、多孔質材料の空隙率の下限は液体保持量が少ないと良好な電池反応を阻害する恐れがあるので 5 0 % 以上が好ましく、 5 5 % 以上がより好ましく、 6 0 % 以上が最も好ましい。また、多孔質材料の空隙率の上限はスペーサーとしての強度が必要なので 9 9 % 以下が好ましく、 9 8 % 以下がより好ましく、 9 7 % 以下が最も好ましい。

30

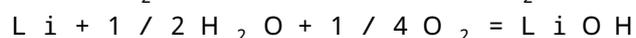
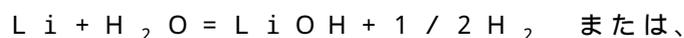
## 【 0 0 1 4 】

また、無機固体電解質と正極を非接触とするための別の態様においては、例えば図 3 に示すように正極と負極がそれぞれ支持体に支持され、負極に必要な応じて保護層が接合され、負極または保護層に無機固体電解質が接合される様にしても良い。この場合は前記支持体を容器として構成することにより、活物質と電解質を兼ねる液体の保持が容易になる。正極 - 負極間で電池反応を確実にを行うためには、前記支持体は電池反応に寄与しない材料であることが好ましく、例えば耐食性、絶縁性、高強度な性質を持った P E E K ( ポリエーテルエーテルケトン )、 P P ( ポリプロピレン ) 等の樹脂やガラス、オーステナイト鋼ステンレスやそれに絶縁処理を施したものの等が例示される。

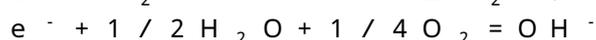
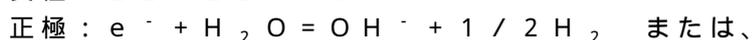
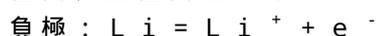
40

## 【 0 0 1 5 】

本発明の電池は、例えば負極活物質を L i 金属とし、活物質と電解質を兼ねる液体を水とした場合は次に示す電池反応が生じていると考えられる。



負極側、正極側それぞれについては、



50

と表わすことができる。このような電池反応を活発にさせ、出力の高い電池とするためには、正極は水や酸素への電子移送を促進するために、水または酸素を還元分解する能力を有することが好ましい。

【0016】

また、本発明の電池は液体が活物質と電解質を兼ねるので、正極はこの液体を保持または流動させる構造であることが好ましい。具体的には正極は多孔質、メッシュ状、またはそれらの積層体を有することが好ましい。前記液体を保持または流動させやすくし、正極での電池反応をスムーズに進行させるために、正極の空隙率の下限は20%以上が好ましく、30%以上がより好ましく、40%以上が最も好ましい。また、正極の空隙率の上限は電池内での加圧にも耐えられる強度を持ち合わせた方が好ましいので99.5%以下が好ましく、99%以下がより好ましく、98%以下が最も好ましい。

10

【0017】

正極が水または酸素を還元分解する能力を有するようにするためには、正極が触媒材料を有するようであれば良い。前記触媒材料はNi、Pt、Pd、Ru、Au等を用いることができる。電池を完成させるためには正極はその他に集電機能を有することが必要であるので、正極は(i)集電部と触媒材料を有する構成とするか、または(ii)触媒材料を有し、前記触媒材料は電子伝導性を有することによって、触媒材料自体が集電機能を有する構成とすることが好ましい。

【0018】

図4は前記(i)の一態様を示す図である。図4において、集電部は骨格材料で構成され、その少なくとも一部が金属で被覆されている。さらに集電部の一部に触媒材料が被覆されている。この様に集電部の少なくとも一部を金属で被覆することにより集電機能を持たせることができる。活物質と電解質を兼ねる液体として海水を使用する場合は集電部は海水に腐食されにくいことが好ましいので、例えば骨格材料を安価な耐海水性の非金属材料として、被覆する金属を耐海水性金属とすればよい。なお、本明細書において「被覆」とは被膜で覆われる場合や多数の粉末で覆われている場合を指す。

20

【0019】

図5は前記(i)の一態様を示す図である。図5において、集電部は骨格が耐海水性合金で構成されており、骨格自体が集電機能を有する。さらに集電部の一部に触媒材料が被覆されている。耐海水性合金はFeにP、Si、Cu、Cr、Moなどの元素を添加した合金やステンレス(SUS312)、NiにCr、Fe、Moなどを添加した合金のINCONEL(登録商標)、INCOLOY(登録商標)等を使用することができる。耐海水性合金自体を多孔質やメッシュ状に加工することが出来る場合は、この態様で正極を構成すると製造の効率が良い。

30

【0020】

前記(i)の場合、Ni、Pt、Pd、Ru、Auの金属を含む触媒材料は、その表面積を大きくし効果的に触媒作用を得るために微粒子状であることが好ましく、その平均粒子径の上限を10 $\mu$ m以下とすることが好ましく、7 $\mu$ m以下とすることがより好ましく、5 $\mu$ m以下とすることが最も好ましい。平均粒子径の下限値は技術的に可能な値であれば小さいほど良い。

40

【0021】

ここで、平均粒子径は沈降法による測定においては沈降速度が等価な球の直径として、レーザ散乱法においては散乱特性が等価な球の直径として測定された値を用いる。また、粒子径の分布が粒度(粒径)分布である。粒径分布において、ある粒子径より大きい体積の総和が、全粉体の体積全体の50%を占めるときの粒子径が、平均粒子径D50として定義される。例えば、JISZ8901「試験用粉体および試験用粒子」、又は、粉体工学会編「粉体の基礎物性」(ISBN4-526-05544-1)の第1章等諸文献に記載されている。本明細書では、レーザ散乱式の測定装置(ベックマン・コールター社製LS100型、N5型)を使用して、粒子径に対する体積換算の積算頻度分布を測定した。尚、体積換算と重量換算の分布は等しい。この積算(累積)頻度分布における50%に

50

相当する粒子径を求めて、平均粒子径  $D_{50}$  とした。以下、本明細書において、平均粒子径は、上述のレーザ散乱法による粒度分布測定手段によって測定した粒度分布の中央値 ( $D_{50}$ ) に基づく。

#### 【0022】

また、前記触媒材料は概略球状である以外にも、アスペクト比が2以上の粒子であっても良い。このような形状とすることで活物質と電解質を兼ねる液体の保持や流路を形成に役立ち、その表面積を大きくし効果的に触媒作用を得やすくなる。前記効果を得やすくなるためにアスペクト比が2以上であることが好ましく、3以上であることがより好ましく、4以上であることが最も好ましい。

また、触媒材料は微粒子を用いて正極の比表面積を大きくすることで効果があるため、線径は小さい方が好ましいので、アスペクト比は100以下であることが好ましく、90以下であることがより好ましく、80以下であることが最も好ましい。ここでアスペクト比とは粒子を平行な2直線で挟んだ時の2直線間の距離が最大となる時の値を  $D$  とし、最小となる時の値を  $d$  とする時の比  $D/d$  の値を表わし、 $n$  数30以上とした時の平均値である。

#### 【0023】

図6は前記(i i)の一態様を示す図である。図6において、集電部は骨格材料で構成され、その少なくとも一部が電子伝導性を有する触媒材料で被覆されている。この様に触媒材料自体に集電機能を持たせることで製造を効率化することができる。Au、Pt、Ni等の触媒材料は耐海水性を有するためこれらの触媒材料で被覆することが好ましい。

また、被覆する触媒材料の表面形状を針状にすることによりその表面積が大きくなり、効果的に触媒作用を得ることができるため好ましい。

#### 【0024】

図7は前記(i i)の一態様を示す図である。図7において、集電部は骨格が触媒材料で構成されており、骨格自体が触媒として作用し、さらに集電機能を有する。この様に骨格自体を触媒として作用させ、さらに集電機能を持たせることで製造を効率化することができる。Au、Pt、Ni等の触媒材料は耐海水性を有するためこれらの触媒材料を用いることが好ましい。

#### 【0025】

上記の構成を有する本発明の正極は、十分な量の活物質と電解質を兼ねる液体を保持し、電極反応面積を大きくするために、その厚さの下限を  $10\ \mu\text{m}$  以上とすることが好ましく、 $20\ \mu\text{m}$  以上とすることがより好ましく、 $30\ \mu\text{m}$  以上とすることが最も好ましい。また、電池反応を促進させるため電極内の液体流動性を必要とするので厚さの上限は  $20\ \text{mm}$  以下であることが好ましく、 $10\ \text{mm}$  以下であることがより好ましく、 $5\ \text{mm}$  以下であることが最も好ましい。

#### 【0026】

本発明の電池の負極は単位体積当たりの出力エネルギーが大きくなることが出来るので、金属リチウムまたはリチウム合金が好ましい。金属リチウムまたはリチウム合金の厚さは、 $0.02\ \text{mm}$  以上が好ましく、より好ましくは  $0.03\ \text{mm}$  以上、もっとも好ましくは  $0.05\ \text{mm}$  以上である。

#### 【0027】

本発明の無機固体電解質は  $\text{Li}_3\text{N}$ 、LISICON類、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$  などのリチウムイオン伝導性を有するペロブスカイト構造を有する結晶や、NASICON型構造を有する  $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 、LiPON等の材料を用いることができるが、高いリチウムイオン伝導性を有し、水や海水に対して化学的に安定であるために、 $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{P}_{3-z}\text{Si}_z\text{O}_{12}$  ( $0 < X < 0.6$ ,  $0.2 < Y < 0.8$ ,  $0 < Z < 1$ ,  $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) の結晶を含む材料であることが好ましい。

例えば  $\text{Li}_{1+x+z}\text{M}_x(\text{Ge}_{1-y}\text{Ti}_y)_{2-x}\text{P}_{3-z}\text{Si}_z\text{O}_{12}$  ( $0 < X < 0.6$ ,  $0.2 < Y < 0.8$ ,  $0 < Z < 1$ ,  $M = \text{Al}, \text{Ga}$ ) の結晶相を有するガラス

10

20

30

40

50

セラミックスは、イオン伝導を阻害する空孔や結晶粒界が実質的に存在しないか非常に少ないため有利である。

【0028】

前記ガラスセラミックスは酸化物基準のmol%で、

$\text{Li}_2\text{O}$  10~25%、および

$\text{Al}_2\text{O}_3$  および / または  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  0.5~15%、および

$\text{TiO}_2$  および / または  $\text{GeO}_2$  25~50%、および

$\text{SiO}_2$  0~15%、および

$\text{P}_2\text{O}_5$  26~40%

の各成分を含有するガラスを作成し、600~1000 で1~24時間熱処理することでガラス相から結晶を析出させることによって得ることができる。ここで、「酸化物基準」とは、ガラスの構成成分の原料として使用される酸化物、硝酸塩等が熔融時にすべて分解され酸化物へ変化すると仮定して、ガラス中に含有される各成分の組成を酸化物で表記する方法である。

10

【0029】

本発明の無機固体電解質はバルク状の上記ガラスセラミックスを使用しても良いし、上記ガラスセラミックスを粉末として、バインダー等と共に薄板状に成形し、焼結させて作成させた物を用いても良い。

【0030】

負極と無機固体電解質の間には必要に応じて保護層が設けられる。この保護層は負極と無機固体電解質の反応を防ぐことを目的として設けられる。そのような保護層はリチウムイオン伝導性を備えたLIPONや有機電解液を含むゲル電解質等、特許文献1(特表2007-513464号公報)に記載されている材料を使用することができる。

20

保護層の形成は例えば特許文献1(特表2007-513464号公報)に記載されている方法を使用することができる。

負極と無機固体電解質の反応を防ぐためには前記保護層の厚みの下限は0.002 $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、0.005 $\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、0.01 $\mu\text{m}$ 以上であることが最も好ましい。また前記保護層は過度に厚いとリチウムイオン伝導性が低下するので、50 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、40 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、30 $\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

30

【0031】

活物質と電解質を兼ねる液体としては、リチウムイオン伝導性を有することが好ましく、リチウム支持塩を溶解した非水電解液、イオン性液体、水溶液電解質を用いることができる。

イオン伝導度が高いことや電池反応に水が関与することを考慮すると、リチウムイオン伝導性を有する水溶液電解質が好適である。水溶液電解液の種類としては、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiTFSI}$ 等の支持塩を溶解した水溶液、海水、その他 $\text{KOH}$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 水溶液などのリチウムイオン伝導性を有する水溶液が挙げられる。

【実施例】

40

【0032】

以下、本発明の電池について、具体的な実施例を挙げて説明する。なお、本発明は下記の実施例に示したものに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0033】

[参考例1]

[電解質基板の作製]

原料として日本化学工業製の $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、株式会社ニッチツ製の $\text{SiO}_2$ 、堺化学工業株式会社製の $\text{TiO}_2$ 、住友金属鉱山製の $\text{GeO}_2$ 、日本電工製の $\text{ZrO}_2$ を使用した。これらをmol%で $\text{P}_2\text{O}_5 = 37.5\%$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$

50

= 7.5%,  $Li_2O = 14.5\%$ ,  $SiO_2 = 1.3\%$ ,  $TiO_2 = 17.5\%$ ,  $GeO_2 = 20.2\%$ ,  $ZrO_2 = 1.5\%$ , という組成になるように秤量し、均一に混合した後、白金るつぼに入れて電気炉で加熱溶解した。ここではまず、700 で原料を分解し、 $CO_2$ ,  $H_2O$ 成分を蒸発させた。次に1400 まで昇温し、その温度で1.5時間溶解した。その後、溶解ガラスを予め暖めた鉄板上にキャストし、均一な板状のガラスを作製した。そしてガラスの歪を取り除くために520 で2時間アニールした。こうして得られたガラスをサイズ25mm×25mmに切断し、両面を研磨した後、900 で12時間熱処理を行うことにより、緻密なガラスセラミックスを得た。析出した結晶相は粉末X線回折法により、 $Li_{1+x+z}M_x(Ge_{1-y}Ti_y)_{2-x}P_{3-z}Si_zO_{12}$  ( $0 < X < 0.6$ ,  $0.2 < Y < 0.8$ ,  $0 < Z < 1$ ,  $M = Al, Ga$ ) であることが確認された。そのガラスセラミックスは25 で  $1.1 \times 10^{-4} S \cdot cm^{-1}$  という高い伝導率を示した。

10

## 【0034】

## [負極～電解質基板作製]

図8は本実施例の電池の構成を示す概略図である。試験セル11内(容器PTFE製、負極リードSUS304製)にサイズ11mm、厚さ0.2mmのLi-Al合金箔12(本城金属製、Al含有0.1wt%)を負極としてセットした。有機電解液(EC:DEC=1:1体積比, LiPF<sub>6</sub>, 1M, 富山薬品工業製)を含有させた厚さ30μmのPvdF微多孔膜13を負極上に乗せ、さらに厚さ0.2mmのリチウムイオン伝導性ガラスセラミックス14をLi-Al合金箔12、微多孔膜13、ガラスセラミックス14となるように積層させた。その後、試験セルを密閉した。試験セルは、Li-Al合金箔を0.2kgfスプリング16でガラスセラミックス方向に押し当てる機構と、Li-Al合金箔と対面のガラスセラミックス面に20mm開放部を有しており、また開放部上には液体を貯蔵できる容器18を設置できるようになっており放電試験の際には、その容器内にリチウムイオン伝導性のある水溶液等を投入できる。

20

## 【0035】

## [電池作製]

次に、20mm開放面に厚さ10mm、開口部15mmのドーナツ状PTFEスペーサー15を配し、その上に正極として16mmのニッケル多孔体17(厚さ1.6mm、20mm、空隙率70%)をスペーサー15上に乗せて、SUS304線にて正極リード19を取った。

30

## 【0036】

## [参考例2]

スペーサーとして厚さ5mm、開口部15mmのドーナツ状PTFE、正極として16mmのNiメッシュ(厚さ0.1mm、線径0.05mm、100mesh/inch)を重ね合わせた以外は参考例1と同様に作製した。

## 【0037】

## [参考例3]

スペーサーに厚さ2mmの開口部15mmのドーナツ状PTFE、正極として16mmのPtメッシュ(厚さ0.14mm、線径0.07mm、100mesh/inch)を使用した以外は参考例1と同様に作製した。

40

## 【0038】

## [実施例4]

スペーサーに厚さ1mm、空隙率65%のセルローズ多孔膜を用い、SUS304メッシュ(厚さ0.1mm、線径0.05mm、200mesh/inch)を骨格材料として、このSUS304メッシュ両面にスパッタリング法にてPtを被膜した正極を用いたこと以外は参考例1と同様に作製した。

## 【0039】

## [実施例5]

正極としてSUS304メッシュに無電解メッキにてNiを被膜したものをを使用したこと

50

以外は実施例 4 と同様に作製した。

【 0 0 4 0 】

[ 実施例 6 ]

アルミナ多孔板（空隙率 7 0 %、厚さ 2 m m）の片面にスパッタリング法にて N i 被膜を形成し、アルミナ面を電解質基板側にして重ねることによりスペーサー、正極を作製した。それ以外は、参考例 1 と同様に作製した。本実施例ではアルミナ多孔板の片面が正極の骨格材料として機能している。

【 0 0 4 1 】

[ 実施例 7 ]

アルミナ多孔板（空隙率 7 0 %、厚さ 2 m m）の片面に、N i 粉末（平均粒子径 3  $\mu$  m）と結着材（B M - 5 0 0）と水を混合したスラリーを塗布・乾燥させることにより厚さ 1 1 0  $\mu$  m、空隙率 5 5 %の正極を形成した。それ以外は参考例 1 と同様に作製した。本実施例ではアルミナ多孔板の片面が骨格材料として機能している。

10

【 0 0 4 2 】

[ 実施例 8 ]

石英ガラス繊維フィルター（空隙率 6 7 %）を重ね合わせ厚さ 5 m mのスペーサーを作製した。正極として、S U S 3 0 4 m e s hに無電解メッキ法にて、針状（底面径 0 . 4  $\mu$  m、長さ 1  $\mu$  m程度）のN iを析出させN iを被膜した。それ以外は参考例 1 と同様に作製した。

【 0 0 4 3 】

20

[ 実施例 9 ]

正極として、E T F Eメッシュ（線径 0 . 0 8 m m、空隙率 4 3 %）に無電解メッキ法にてN iを被膜し、さらにN i粉末（平均粒子径 3  $\mu$  m）と結着材（B M - 5 0 0）と水を混合したスラリーを塗布・乾燥させることにより厚さ 1 . 8 m m、空隙率 5 2 %を作製した以外は実施例 8 と同様に作製した。

【 0 0 4 4 】

[ 参考例 1 0 ]

スペーサーとして親水処理を施した厚さ 5 5  $\mu$  m、空隙率 6 0 %のP T F E多孔膜を用い、正極として参考例 1 に用いたN i多孔体を用いたこと以外は参考例 1 と同様に作製した。

30

【 0 0 4 5 】

[ 参考例 1 1 ]

正極として、参考例 3 に用いた 1 6のP tメッシュ（線径 0 . 0 7 m m、1 0 0 m e s h / i n c h）の片面にイオンプレーティング法を用いて窒化アルミニウム膜を形成した。作製した窒化アルミニウム被覆面を試験セルの固体電解質上になるように乗せ、その上に 1 6のP tメッシュをセットした。本実施例では窒化アルミニウム膜がスペーサーとなる。その他は参考例 1 と同様に作製した。

P tメッシュと同時に成膜した石英基板上に形成した窒化アルミニウムの厚みを測定したところ 2 3 0 n mであった。

【 0 0 4 6 】

40

[ 参考例 1 2 ]

正極として穴あき集電体（1 5 m m角、厚さ 1 m mのI N C O L O Y 8 2 5材（I N C O L O Yは登録商標）に 1 m m貫通孔 4 9箇所）の片面にP tをスパッタリング法にて被覆した。作製した正極を試験セルの固体電解質上 2 m mの位置にセットした。このようにしてスペーサーを具備せず正極と固体電解質を非接触とした。それ以外は参考例 1 と同様に作製した。

【 0 0 4 7 】

[ 参考例 1 3 ]

正極として、1 5 m m角、厚さ 1 m mの新日鉄住金製N S S C 2 7 0板上に針状N i粉末（幅 0 . 2  $\mu$  m、長さ 1  $\mu$  m、アスペクト比 5）と結着材（B M - 5 0 0）と水を混合

50

したスラリーを塗布・乾燥させることにより、厚さ2.6 mmの触媒層を形成した。作製した正極を試験セルの固体電解質上20 mmの位置にセットした。このようにしてスペーサーを具備せず正極と固体電解質を非接触とした。それ以外は参考例1と同様に作製した。

【0048】

[比較例1]

スペーサーを具備せず、固体電解質基板とNi多孔体が接している以外は参考例1と同様に作製した。

[比較例2]

正極にはアルミニウム基板(15 mm、厚さ1 mm)にスパッタリング法にてPt薄膜を形成し、Pt面を固体電解質と接するように比較例1と同様に作製した。

10

【0049】

[放電試験]

上記参考例1~3、実施例4~9、比較例1で作製した電池セルの容器に濃度0.5 MのLiBF<sub>4</sub>水溶液を100 cc投入して12時間放置した。また上記実施例10、参考例11、比較例2で作成した電池セル容器には人工海水(マリンアートSF-1 富田製薬株式会社製)を100 cc投入して2時間放置した。その後、それぞれの電池を定電流-定電圧放電(2 mA、1.5 V)で10分間放電した後、0.5 mAで終止電圧1.5 Vとなるまで放電試験を行なった。

【0050】

20

[試験結果]

表1は参考例1~3、11及び実施例4~10と比較例1~2の試験結果をまとめたものである。固体電解質と正極を接触させることなく作製した参考例1~3、11~13及び実施例4~10ではLi負極の持つ容量の90%以上を放電することができ、高い放電容量を示した。

固体電解質と正極を接触させて電池を作製した比較例1では、放電容量はLi負極の持つ容量の56%、比較例2では25%と低い容量しか発揮できなかった。比較例1、2では試験後の固体電解質の表面は変色しており、劣化が見られた。

30

【0051】

【表 1】

	スペーサー／正極と固体電解質の間隔	正極			容量
		骨格材料	集電機能を担う材料	触媒材料	
参考例1	PTFE／10mm	Ni多孔体			96%
参考例2	PTFE／5mm	Ni-mesh			96%
参考例3	PTFE／2mm	Pt-mesh			95%
実施例4	セルローズ多孔膜／1mm	SUS304-mesh	SUS304-mesh Pt被膜	Pt被膜	94%
実施例5	セルローズ多孔膜／1mm	SUS304-mesh	SUS304 Ni被膜	Ni被膜	95%
実施例6	アルミナ多孔板／2mm	アルミナ多孔板	Ni被膜		96%
実施例7	アルミナ多孔板／2mm	アルミナ多孔板	アルミナ多孔板 Ni粉末	Ni粉末	96%
実施例8	ガラス繊維／0.5mm	SUS304-mesh	針状Ni被膜 SUS304-mesh	針状Ni被膜	96%
実施例9	ガラス繊維／0.5mm	ETFE-mesh	Ni粉末 Ni被膜		95%
実施例10	PTFE多孔膜／55μm	Ni多孔体			93%
参考例11	窒化アルミニウム膜/230nm	Pt-mesh			95%
参考例12	なし／2mm	INCOLOY825箔	Pt被膜、 INCOLOY825箔	Pt被膜	94%
参考例13	なし／20mm	NSSC270	NSSC270 針状Ni粉末	針状Ni粉末	93%
比較例1	なし／密着	Ni多孔体			56%
比較例2	なし／密着	Al基板	Al基板 Pt被膜	Pt被膜	25%

10

20

30

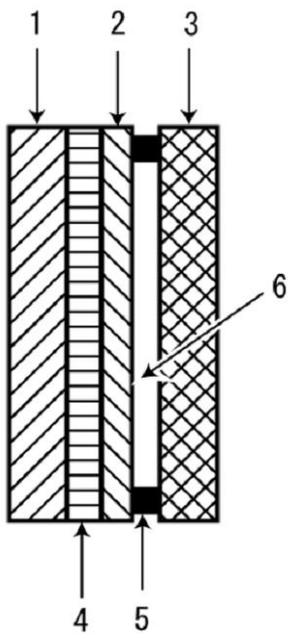
## 【符号の説明】

## 【0052】

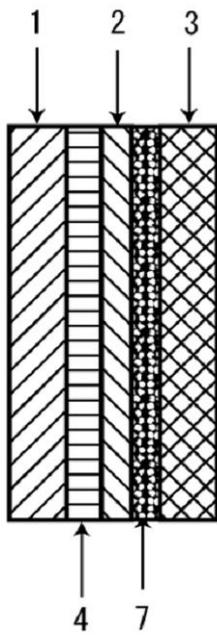
1 負極、2 無機固体電解質、3 正極、4 保護層、5 スペーサー材料、6 活物質と電解質を兼ねる液体を保持する空間、7 活物質と電解質を兼ねる液体を保持する多孔質材料、8 支持体、9 集電部、9 1 骨格、9 2 金属の被覆、9 3 触媒材料の被覆、9 4 触媒材料からなる骨格、1 0 触媒材料、1 1 試験セル、1 2 Li-Al合金箔、1 3 Pvd f 微多孔膜、1 4 リチウムイオン伝導性ガラスセラミックス、1 5 PTFEスペーサー、1 6 スプリング、1 7 ニッケル多孔体、1 8 容器、1 9 正極リード、2 0 負極リード

40

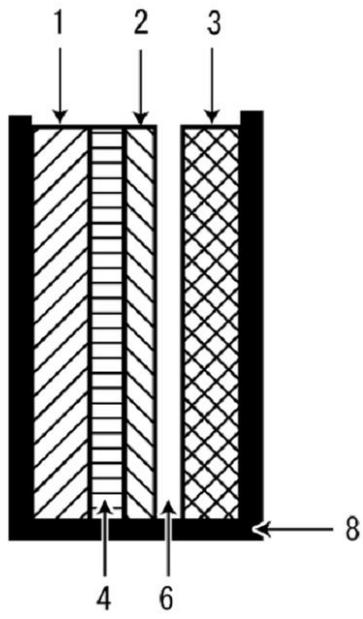
【 図 1 】



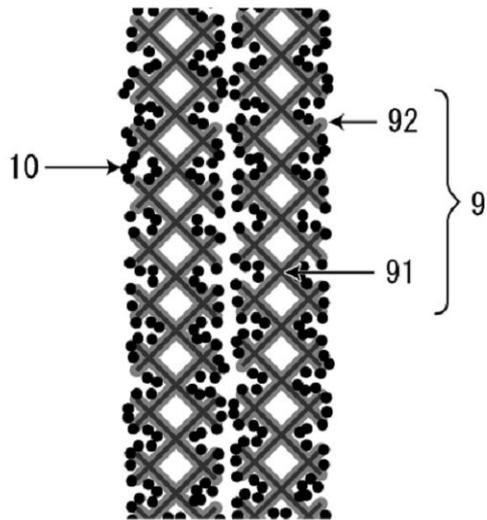
【 図 2 】



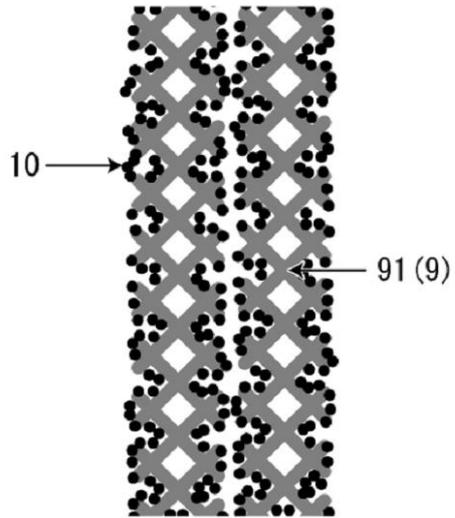
【 図 3 】



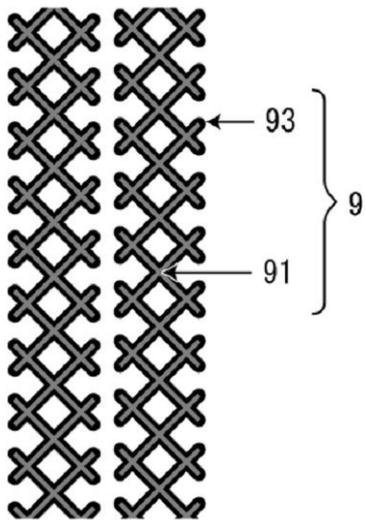
【 図 4 】



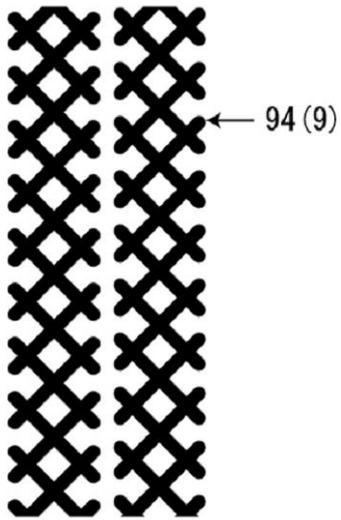
【 図 5 】



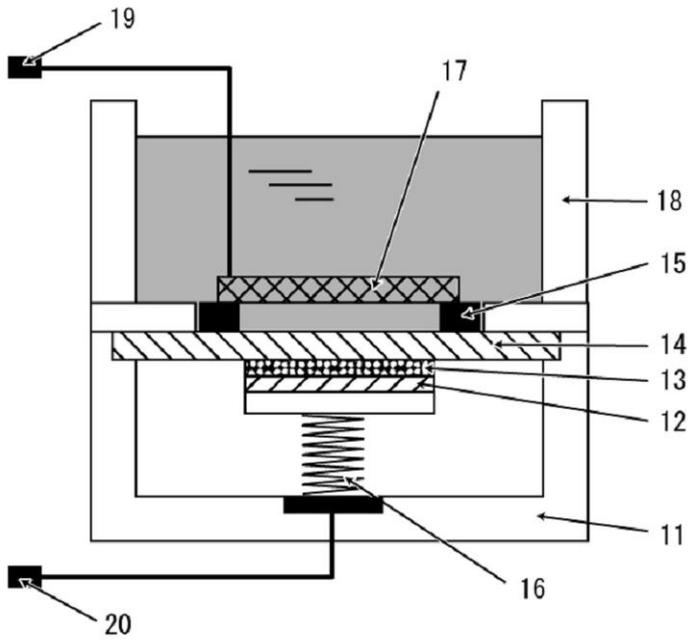
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl.				F I				テーマコード(参考)
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/90</i>	<i>(2006.01)</i>		H 0 1 M	4/66		A	5 H 0 5 0
<i>H 0 1 M</i>	<i>4/86</i>	<i>(2006.01)</i>		H 0 1 M	4/90		M	
				H 0 1 M	4/86		M	

Fターム(参考) 5H025 AA02 AA03 CC01 CC10 CC11 CC16  
5H050 AA02 AA07 BA02 BA05 CA12 CB12 DA02 DA04 DA19 FA01  
FA13 HA02 HA03 HA04 HA05 HA09