### (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2017-212045 (P2017-212045A)

(43) 公開日 平成29年11月30日(2017.11.30)

(51) Int.Cl.			F I		テーマコート	・ (参考)
HO1M	10/04	(2006.01)	HO1M 10/04	Z	5HO17	
HO1M	2/14	(2006.01)	HO 1 M = 2/14		5HO21	
HO1M	4/02	(2006.01)	HO 1 M 4/02	$\mathbf{Z}$	5HO28	
HO1M	4/64	(2006.01)	HO1M 4/64	Z	5HO29	
HO1M	10/06	(2006.01)	HO 1 M 10/06	Z	5HO32	
			審査請求 未請求 請求項の	数 7 O L	(全 11 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 (22) 出願日 特願2016-102583 (P2016-102583) 平成28年5月23日 (2016.5.23) (71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県長久手市横道41番地の1

(71) 出願人 503115205

ザ ボード オブ トラスティーズ オブ ザ レランド スタンフォード ジュニア ユニバーシティー アメリカ合衆国 94305-2038 カリフォルニア州 スタンフォード メイン クワッド ビルディング 170 サード フロア ピー. オー. ボックス 20386 オフィス オブ ザ ジェネラル カウンセル

(74)代理人 110000017

特許業務法人アイテック国際特許事務所

最終頁に続く

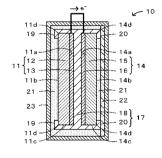
# (54) 【発明の名称】電池

# (57)【要約】

【課題】電極の短絡をより確実に防止する。

【解決手段】電池10は、正極11と、負極14と、正極11と負極14との間に配設されイオンを伝導せず絶縁体を含む遮蔽部材17と、正極11の対向面11a以外の面(例えば背面11bや側面11c)と負極14の対向面14a以外の面(例えば背面14bや側面14c)とでイオンを伝導するイオン伝導媒体21と、を備えたものである。この電池10は、正極11の背面11b側と負極14の背面14b側とで電池化学反応である電析、溶解を行う背面電析構造を有する。

【選択図】図1



#### 【特許請求の範囲】

### 【請求項1】

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に配設されイオンを伝導せず絶縁体を含む遮蔽部材と、

前記正極の前記負極に対向する対向面以外の面と、前記負極の前記正極に対向する対向面以外の面とでイオンを伝導するイオン伝導媒体と、

を備えた電池。

### 【請求項2】

前記遮蔽部材は、前記負極に対向する前記正極の対向面を被覆すると共に、前記正極に対向する前記負極の対向面を被覆している、請求項1に記載の電池。

#### 【請求項3】

前記遮蔽部材は、前記正極の側面を被覆する被覆部と、前記負極の側面を被覆する被覆部とのうち少なくとも一方を有する、請求項1又は2に記載の電池。

### 【請求項4】

前記遮蔽部材は、前記正極の側面及び角部を被覆する被覆部と、前記負極の側面及び角部を被覆する被覆部とのうち少なくとも一方を有する、請求項1~3のいずれか1項に記載の電池。

### 【請求項5】

前記遮蔽部材は、前記正極及び前記負極よりも大きい板状体を備える、請求項1~4のいずれか1項に記載の電池。

#### 【請求項6】

前記遮蔽部材は、絶縁体である板状体と、前記正極及び/又は前記負極と前記板状体との間に形成されイオン伝導を遮蔽し且つ導電性を有する集電体と、を備えている、請求項1~5のいずれか1項に記載の電池。

### 【請求項7】

前記電池は、鉛蓄電池、リチウム空気電池、亜鉛空気電池、リチウムイオン二次電池、 リン酸鉄リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池、チタン酸リチウム電池、ニッケルカド ミウム蓄電池、ニッケル水素充電池、ニッケル鉄電池、ニッケル亜鉛蓄電池、二酸化マン ガン亜鉛電池、シリコン電池のうち1以上である、請求項1~6のいずれか1項に記載の 電池。

【発明の詳細な説明】

# 【技術分野】

### [0001]

本発明は、電池に関する。

### 【背景技術】

# [0002]

従来、電池としては、例えば、充電時に電極に導電性物質が形成されるものもがある。この電池では、形成される導電性物質が対向極に到達し、電池が短絡することがあった。その要因としては、電極表面形状の不完全性に伴う幾何学的配置からくる電場勾配と電池充電時における平衡条件からの逸脱などが挙げられる。このような短絡を防ぐ方法としては、電極表面形状を完全にフラットなものにして電場勾配を無くし、平衡条件からのずれを全く起きないようにすることが挙げられるが、完全にフラットな表面を得ることは工学的見地から困難である。一方、物理的に導電性物質が対向極に到達することを防ぐ目的でポリマー電解質や固体電解質を電極間に適用することが検討されている。また、電解液をフローさせるフロー電池の構成とすることで電極の短絡を防止することも試みられている(例えば、特許文献 1 参照)。

### 【先行技術文献】

### 【特許文献】

#### [0003]

30

20

10

40

【特許文献1】特開2014-135218号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

[0004]

しかしながら、上述の特許文献1のようなフロー電池では、電池短絡を避けることが可能な構成とすることができる一方で、ポンプなどのフロー電池の駆動に欠かせない構成要素があり、全体としてのエネルギー密度損が大きく、ポータブル用途などには適用しにくいなど、制約が多かった。また、電極間に固体電解質を用いる場合においても、固体電解質が還元されるなどする場合があり、このような場合は、電池短絡することもあり得た。電極の短絡をより確実に防止することが望まれていた。

[00005]

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、電極の短絡をより確実に防止することができる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】

[0006]

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、正極と負極との間に絶縁体とイオン伝導を遮蔽する部材を設け、正極及び負極が対向する反対側の背面で電気化学反応を行う構成にすると、電極の短絡をより確実に防止することができることを見いだし、本発明を完成するに至った。

[0007]

即ち、本発明の電池は、

正極と、

負極と、

前記正極と前記負極との間に配設されイオンを伝導せず絶縁体を含む遮蔽部材と、 前記正極の前記負極に対向する対向面以外の面と、前記負極の前記正極に対向する対向 面以外の面とでイオンを伝導するイオン伝導媒体と、

を備えたものである。

【発明の効果】

[ 0 0 0 8 ]

本発明の電池は、電極の短絡をより確実に防止することができる。このような効果が得られる理由は、以下のように推測される。例えば、この電池では、正極と負極との間にはイオンが伝導せず絶縁体を含む遮蔽部材が存在し、正極の対向面以外の面と負極の対向面以外の面(例えば背面や側面)で電気化学反応を進行させる構造を有する。このため、導電性物質が電極上で成長しても、その先には対向する電極がないため、物理的に対向極と接触することがない。このため、電極の短絡をより確実に防止することができる。

【図面の簡単な説明】

[0009]

- 【図1】電池10の構成の概要を示す説明図。
- 【図2】電池10Bの構成の概要を示す説明図。
- 【図3】半電池の充放電サイクルとクーロン効率との関係図。

【図4】作用極表面のSEM写真。

- 【 図 5 】 N i Z n 電池 の 充 放 電 サ イ ク ル と 電 池 容 量 と の 関 係 図 。
- 【図6】従来の電池110の構成の概要を示す説明図。

【発明を実施するための形態】

[ 0 0 1 0 ]

本実施形態で開示する電池を図面を用いて説明する。図1は、本発明の構成を有する電池10の構成の概要を示す説明図である。この電池10は、正極活物質層12を有する正極11と、負極活物質層15を有する負極14と、正極11と負極14との間に配設されイオンを伝導せず絶縁体を含む遮蔽部材17と、正極11の対向面11a以外の面(例えば背面11bや側面11c)と負極14の対向面14a以外の面(例えば背面14bや側

10

20

30

30

40

面14c)とでイオンを伝導するイオン伝導媒体20と、を備えている。この正極11は、負極14に対向する側の対向面11aと、対向面11aの反対側である背面11bと、側面11cとを備える。また、負極14は、正極11に対向する側の対向面14aと、対向面14aの反対側である背面14bと、側面14cとを備える。また、電池10は、正極11、負極14、遮蔽部材17及びイオン伝導媒体21などを密閉状態で収容する絶縁性のケース23を備える。この電池10は、正極11の背面11b側(側面11cを含むものとしてもよい)と負極14の背面14b側(側面14cを含むものとしてもよい)とで電池化学反応である電析、溶解を行う背面電析構造を有している。なお、各電極の各面は、平面のみならず、曲面や、球面、凹凸面などであるものとしてもよい。

## [0011]

遮蔽部材17は、正極11と負極14との間に配設され、正極11と負極14との間を 絶縁すると共に、正極11と負極14との間でイオンを伝導しない部材である。この遮蔽 部材17は、絶縁性とイオンの非伝導性を1つの部材で実現するものとしてもよいし、複 数の部材で実現するものとしてもよい。例えば、遮蔽部材17は、絶縁体であり、且つイ オン伝導性のない緻密体であるものとしてもよい。このようなものとしては、例えば、ア ルミナ、ジルコニア、シリカなどのセラミックス体や、樹脂などが挙げられる。樹脂とし ては、例えば、フェノール樹脂、エポキシ系樹脂、メラミン系樹脂、アクリロニトリルブ タジエンスチレン樹脂、ポリメタクリル酸メチル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂 、 ポ リ ビ ニ ル ブ チ ラ ー ル 樹 脂 の ほ か 、 ポ リ エ チ レ ン 、 ポ リ プ ロ ピ レ ン 、 ポ リ 塩 化 ビ ニ ル 、 ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリテトラフルオ ロエチレンなどの汎用プラスチックなどが挙げられる。また、後述する結着材の樹脂など も用いることができる。また、遮蔽部材17が2以上の部材を備える場合は、例えば、絶 縁 性 の 多 孔 体 の 表 面 及 び 裏 面 に イ オ ン 伝 導 性 の な い 金 属 を 配 設 し た 構 造 な ど が 挙 げ ら れ る 。 図 1 に示 した 遮 蔽 部 材 1 7 は、 絶 縁 体 で あ る 板 状 体 1 8 と 、 正 極 1 1 と 板 状 体 1 8 と の 間に形成されイオン伝導を遮蔽し且つ導電性を有する集電体13と、負極14と板状体1 8 との間に形成されイオン伝導を遮蔽し且つ導電性を有する集電体16と、を備えている ものとした。電池10において、正極活物質層12及び集電体13を正極11としてもよ いし、負極活物質層15及び集電体16を負極14としてもよいし、板状体18と集電体 13と集電体16とを遮蔽部材17としてもよい。なお、正極活物質層12が導電性を有 する部材(例えば金属)である場合には、集電体13を省略することができる。同様に、 負極活物質層15が導電性を有する部材(例えば金属)である場合には、集電体16を省 略することができる。

#### [0012]

遮蔽部材17は、負極14に対向する正極11の対向面11aを被覆すると共に、正極 11に対向する負極14の対向面14aを被覆しているものとしてもよい。この構造では 、正極11の対向面11aや負極14の対向面14aでの電析、溶解反応などを防止する ことができ好ましい。遮蔽部材17は、正極11と負極14との間に配設される絶縁性の 板 状 体 1 8 を 備 え る 。 こ の 遮 蔽 部 材 1 7 は 、 正 極 1 1 や 負 極 1 4 よ り も 大 き い 板 状 体 1 8 を備えることが好ましい。こうすれば、正極11の対向面11aや負極14の対向面14 aでの電析、溶解反応などを防止することができ好ましい。なお、板状体18の厚さは、 特に限定されないが、100μm以上としてもよいし、100μm以下の膜状としてもよ い。また、遮蔽部材17は、正極11の側面11c及び角部11dを被覆する被覆部19 と、負極 1 4 の側面 1 4 c 及び角部 1 4 d を被覆する被覆部 2 0 とのうち少なくとも一方 を 有 す る こ と が 好 ま し い 。 被 覆 部 1 9 及 び 被 覆 部 2 0 は 、 絶 縁 性 物 質 で 形 成 さ れ る こ と が 好ましい。電極の側面11c,14c及び角部11d,14dは、電場勾配が最も大きく なることから、これらを絶縁性物質で被覆することが好ましい。被覆部 1 9 及び被覆部 2 0は、板状体18と同じ材質で形成されているものとしてもよいし、異なる材質で形成さ れているものとしてもよい。遮蔽部材17において、被覆部19及び被覆部20のうちい ずれか1以上は、電極の側面11c,14cのみを被覆し、電極の角部11d,14dを 被覆しないものとしてもよい。あるいは、遮蔽部材17は、被覆部19及び被覆部20の 10

20

30

40

うちいずれか1以上を有さないものとしてもよい。

#### [0013]

正極11は、例えば、正極活物質と導電材と結着材とを混合し、適当な溶剤を加えてペ ー ス ト 状 の 正 極 合 材 と し た も の を 、 集 電 体 1 3 の 表 面 に 塗 布 乾 燥 し 、 必 要 に 応 じ て 電 極 密 度を高めるべく圧縮して形成してもよい。正極活物質としては、電池構成に合わせて適宜 選択した物質を用いるものとすればよい。導電材は、正極の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。結着材は、 活物 質 粒 子 及 び 導 電 材 粒 子 を 繋 ぎ 止 め る 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 ーであるセルロース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。正極活物質、導電材、結着材を分散させる溶剤としては、例えばN-メチルピロ リドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロへ キ サ ノン、 酢 酸 メチ ル、 ア ク リル 酸 メチ ル、 ジ エ チ レン ト リ ア ミ ン 、 N , N - ジ メチ ル ア ミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの有機溶剤を用いるこ とができる。また、水に分散剤、増粘剤等を加え、SBRなどのラテックスで活物質をス ラリー化してもよい。集電体13としては、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、ニッ ケル、鉄、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、チタンや銀など で処理したものを用いることができる。これらについては、表面を酸化処理することも可 能である。集電体の形状については、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。集電体13の厚さは、例えば1~500μmとしてもよい。

# [0014]

負極14は、例えば、負極活物質と集電体16とを密着させて形成したものとしてもよいし、負極活物質と導電材と結着材とを混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の負極合材としたものを、集電体16の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成してもよい。負極活物質としては、電池構成に合わせて適宜選択した物質を用いるものとすればよい。また、負極14に用いられる集電体16、導電材、結着材、溶剤などは、それぞれ正極11で例示したものを用いることができる。負極14において、背面14b上に、イオン伝導性を有するセパレータ22が配設されるものとしてもよい。このセパレータ22の存在により、負極14とケース23との間に空間を確保でき、背面14b上に形成される電析物からケース23を保護することができる。

# [0015]

イオン伝導媒体21は、正極11の背面11b側(側面11cを含むものとしてもよい)と負極14の背面14b側(側面14cを含むものとしてもよい)とでイオンを伝導するものであれば、特に限定されず、液体、固体、液体を含むゲルなどとしてもよい。このイオン伝導媒体21は、支持塩を含む水溶液系電解液や、支持塩を含む非水系電解液、水溶液系又は非水系のゲル電解液などとしてもよい。支持塩や溶媒は、電池構成に合わせて適宜選択した物質を用いるものとすればよい。例えば、水溶液系の電解液としては、カーボネート水溶液や希硫酸水溶液などが挙げられる。非水系電解液の溶媒としては、カーボネート類、エステル類、エーテル類、コラン類、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などの環状カーボネート類としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートなどの鎖や、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はの鎖

10

20

30

40

状カーボネート類などが挙げられる。水溶液系電解液の支持塩や非水系電解液の支持塩としては、1族元素(例えば、Li、Na、Kなど)、2族元素(例えば、MgやCaなど)、及び遷移金属(例えば、Znなど)などのうち1以上のカチオンを含む無機塩や有機塩などが挙げられる。

# [0016]

あるいは、イオン伝導媒体21は、固体のイオン伝導性ポリマーとしてもよい。イオン伝導性ポリマーとしては、例えば、アクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、フッ化ビニリデンなどのポリマーと支持塩とで構成されるポリマーゲルを用いることができる。更に、イオン伝導性ポリマーと電解液とを組み合わせて用いることもできる。また、イオン伝導媒体21は、無機固体電解質あるいは有機ポリマー電解質と無機固体電解質の混合材料、若しくは有機バインダーによって結着された無機固体粉末などを利用することができる。

## [0017]

この電池10は、鉛蓄電池、リチウム空気電池、亜鉛空気電池、リチウムイオン二次電 池、 リン酸 鉄 リチ ウ ム イ オ ン 電 池 、 リ チ ウ ム 硫 黄 電 池 、 チ タ ン 酸 リ チ ウ ム 電 池 、 ニ ッ ケ ル カドミウム蓄電池、ニッケル水素充電池、ニッケル鉄電池、ニッケル亜鉛蓄電池、二酸化 マンガン亜鉛電池、シリコン電池のうち1以上であるものとしてもよい。電池10が鉛蓄 電池である場合は、例えば、正極11に二酸化鉛、負極14に鉛、イオン伝導媒体21と して希硫酸を用いるものとすればよい。電池10がリチウム空気電池である場合は、例え ば、正極活物質として酸素、負極14にリチウム金属、リチウム合金及びリチウムを吸蔵 放出する材料(例えば黒鉛などの炭素材料)のうち1以上、イオン伝導媒体21としてリ チウムイオンを伝導する非水系電解液を用いるものとすればよい。電池10が亜鉛空気電 池である場合は、例えば、正極活物質として酸素、負極14に亜鉛金属、亜鉛合金又は亜 鉛 を 吸 蔵 放 出 す る 材 料 の う ち 1 以 上 、 イ オ ン 伝 導 媒 体 2 1 と し て 亜 鉛 イ オ ン を 伝 導 す る 非 水系電解液を用いるものとすればよい。電池10がリチウムイオン二次電池である場合は 、例えば、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物 - リチウムコバルト複合酸化物及びリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のうち 1 以上、負極 1 4 にリチウムを吸蔵放出する材料(例えば黒鉛などの炭素材料)、イオン 伝導媒体21としてリチウムイオンを伝導する非水系電解液を用いるものとすればよい。 電池10がリン酸鉄リチウムイオン電池である場合は、例えば、正極活物質としてリン酸 鉄 リ チ ウ ム 、 負 極 1 4 に リ チ ウ ム を 吸 蔵 放 出 す る 材 料 ( 例 え ば 黒 鉛 な ど の 炭 素 材 料 ) 、 イ オン 伝 導 媒 体 2 1 と し て リ チ ウ ム イ オン を 伝 導 す る 非 水 系 電 解 液 を 用 い る も の と す れ ば よ い。電池10がリチウム硫黄電池である場合は、例えば、正極活物質として硫黄、負極1 4 にリチウム金属、リチウム合金及びリチウムを吸蔵放出する材料(例えば黒鉛などの炭 素 材 料 ) の う ち 1 以 上 、 イ オ ン 伝 導 媒 体 2 1 と し て リ チ ウ ム イ オ ン を 伝 導 す る 非 水 系 電 解 液を用いるものとすればよい。電池10がチタン酸リチウム電池である場合は、例えば、 正 極 活 物 質 と し て リ チ ウ ム ニ ッ ケ ル 複 合 酸 化 物 、 リ チ ウ ム マ ン ガ ン 複 合 酸 化 物 、 リ チ ウ ム コバルト 複 合 酸 化 物 及 び リ チ ウ ム ニ ッ ケ ル マ ン ガ ン コ バ ル ト 複 合 酸 化 物 の う ち 1 以 上 、 負 極活物質としてチタン酸リチウム、イオン伝導媒体21としてリチウムイオンを伝導する 非水系電解液を用いるものとすればよい。電池10がニッケルカドミウム蓄電池である場 合は、例えば、正極11に水酸化ニッケルなどのニッケル化合物、負極14にカドミウム 、 イ オ ン 伝 導 媒 体 2 1 に 水 酸 化 カ リ ウ ム 水 溶 液 な ど の ア ル カ リ 水 溶 液 を 用 い る も の と す れ ば よ い 。 電 池 1 0 が 二 ッ ケ ル 水 素 充 電 池 で あ る 場 合 は 、 例 え ば 、 正 極 1 1 に 水 酸 化 二 ッ ケ ル な ど の 二 ッ ケ ル 化 合 物 、 負 極 1 4 に 水 素 ま た は 水 素 吸 蔵 合 金 を 用 い 、 イ オ ン 伝 導 媒 体 2 1 に濃水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液を用いるものとすればよい。電池 1 0 がニッケル鉄電池である場合は、例えば、正極11に水酸化ニッケルなどのニッケル化合 物、 負 極 1 4 に 鉄、 イ オ ン 伝 導 媒 体 2 1 に 水 酸 化 カ リ ウ ム 水 溶 液 な ど の ア ル カ リ 水 溶 液 を 用いるものとすればよい。電池10がニッケル亜鉛蓄電池である場合は、例えば、正極1 1 に 水 酸 化 ニ ッ ケ ル な ど の ニ ッ ケ ル 化 合 物 、 負 極 1 4 に 亜 鉛 、 イ オ ン 伝 導 媒 体 2 1 に 水 酸 化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液を用いるものとすればよい。電池10が二酸化マ

10

20

30

40

ンガン亜鉛電池である場合は、例えば、正極 1 1 に二酸化マンガン、負極 1 4 に亜鉛、イオン伝導媒体 2 1 に水酸化カリウム水溶液などのアルカリ水溶液を用いるものとすればよい。電池 1 0 がシリコン電池である場合は、例えば、正極活物質としてリチウムニッケル複合酸化物、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物及びリチウムニッケルマンガンコバルト複合酸化物のうち 1 以上、負極 1 4 にシリコン、イオン伝導媒体 2 1 としてリチウムイオンを伝導する非水系電解液を用いるものとすればよい。

#### [ 0 0 1 8 ]

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、偏平型、角型などが挙げられる。また、電気自動車等に用いる大型のものなどに適用してもよい。また、正極11、負極14及び遮蔽部材17の積層体をイオン伝導媒体21中に吊り下げる構造としてもよい。図2は、電池10Bの構成の概要を示す説明図である。この電池10Bは、正極11、負極14及び遮蔽部材17Bの積層体をイオン伝導媒体21としての電解液に吊り下げる構造を有している。遮蔽部材17Bは、被覆部19,20を備えないものする。また、遮蔽部材17Bは、正極11及び負極14よりも大きいものとする。こうすれば、電極の側面11c,14c及び角部11d,14dは、電場勾配が最も大きくなる側面や角部で生成する電析物による短絡を防止することができる。

## [0019]

以上詳述した電池10,10Bでは、正極11の対向面11a以外の面(背面11b側)と負極14の対向面14a以外の面(背面14b側)とで電池化学反応である電析、溶解を行う背面電析構造を有しているため、電極の短絡をより確実に防止することができる。この理由は、例えば、正極11と負極14との間にはイオンが伝導せず絶縁体を含む遮蔽部材17,17Bが存在し、正極11の背面11b側と負極14の背面14b側とで電気化学反応を進行させる構造を有し、導電性の電析物が電極上で成長しても、その先には対向する電極が存在せず、物理的に接触することがないためである。このように、電池10,10Bでは、遮蔽部材17,17Bを用いた背面電析構造という簡素な構造によって、電極の短絡をより確実に防止することができる。

#### [0020]

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明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。

### 【実施例】

# [0021]

以下には、本発明の電池を具体的に作製した例を実施例として説明する。なお、本発明はこの実施例に何ら限定されることはなく、本発明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。

## [0022]

### [ 実施例1]

Zn金属箔(厚さ100μm)を対向極とし、Cu金属箔(厚さ30μm)を作用極、即ちZnの析出基板とした半電池を背面電析構成(図2参照)で作製した。Zn対向極とCu作用極との間にポリプロピレン製の絶縁膜を配置して固定した積層体を作製し、電解液としてZnOを飽和させた6MのKOH水溶液にこの積層体の下側半分を浸漬させた。また、作用極の背面上には、空間確保及び保護のため電解液を浸透可能なセパレータを配設した。得られた半電池を実施例1とした。なお、比較例1及び実施例1では、Zn対向極及びCu作用極が図2における集電体を兼ねるものとした。

### [0023]

# [比較例1]

Zn金属箔を対向極とし、Cu金属箔を作用極、即ちZnの析出基板とした半電池を従来の電池構成(図6参照)で作製した。Zn対向極とCu作用極との間にセパレータを配置した積層体を作製し、電解液としてZnOを飽和させた6MのKOH水溶液にこの積層体を浸漬させた。対向極と作用極との間は0.3mmとした。得られた半電池を比較例1

10

20

30

40

とした。

## [0024]

# 「実施例2]

実施例1のZn対向極を市販品水酸化ニッケルに変えて正極とし、Cu金属箔を集電体としてこの集電体上にZnを1.2mg電析させた電極を負極としたNi-Zn電池を作製した。正極は、以下のように作製した。正極活物質としての水酸化ニッケル(シグマアルドリッチ製700mg)と、導電材としてのアセチレンブラック(200mg)と、結着としてのポリフッ化ビニリデン(PVdF,100mg)とを10mLのN・メチルピロリドン(NMP)を溶媒として混合して正極合材とした。集電体としてのNiフォーム(厚さ2mm)上にこの正極合材をディップコートし、80 の減圧乾燥炉で乾燥させた。乾燥後、プレスして厚さを0.1mmとし、正極とした。負極の側面及びエッジ部には、非結晶の絶縁炭素層をスパッタリングにより形成した。また、負極の背面上には、空間確保及び保護のため電解液を浸透可能なセパレータを配設した。

[0025]

## 「比較例2]

比較例1のZn対向極を市販品水酸化ニッケルに変えて正極とし、Cu金属箔を集電体としてこの集電体上にZnを1.2mg電析させた電極を負極としたNi-Zn電池を作製した。得られた電池を比較例2とした。

[0026]

# (充放電サイクル試験)

得られた電池を用い、 Z n の電析(充電)、溶解(放電)を繰り返し実施した。この充放電サイクル試験において、 Z n の電析、溶解時の電流密度は 2 0 m A / c m<sup>2</sup>とした。

[0027]

#### (電極のSEM観察)

実施例1及び比較例1の20サイクル目の作用極を走査型電子顕微鏡(FEI XL3 0 Sirion)を用い、加速電圧5kVの条件で観察した。

[0028]

#### (結果と考察)

図3は、実施例1及び比較例1の半電池の充放電サイクルとクーロン効率との関係図である。図4は、作用極表面のSEM写真である。比較例1では、図3に示すように、電析溶解の繰り返し試験回数約30回で電池が短絡した。これに対して、実施例1では、約160サイクルの電析溶解繰り返し試験範囲においても短絡現象は確認されなかった。図4(b)に示すように、作用極の表面は、その大部分の領域において、多面体の結晶粒子が規則的に析出していた。しかしながら、作用極表面には、図4(a)に示すように、20サイクルの電析、溶解のサイクルによって、5~10µmの大きさのデンドライトが生成することが確認された。このデンドライトが成長することにより、比較例1では、対向極と作用極との短絡が発生したものと推察された。一方、背面電析構造を有する実施例1では、デンドライトの成長先に対向極は存在しないため、160サイクル以上行っても短絡しなかった。

[0029]

図5は、実施例2及び比較例2のNi-Zn電池の充放電サイクルと電池容量との関係図である。図5に示すように、比較例2の電池では、約200回の充放電サイクル数で電池が短絡した。一方、実施例2の電池では、800回の充放電サイクル試験においても電池短絡現象は確認されなかった。このように、背面電析構造を有する実施例1、2の電池では、電極の短絡がより確実に防止され、より安定した充放電を行うことができることがわかった。なお、本実施例においては、Ni-Zn電池を一例として背面電析構造の効果を検討したが、他の電池構成、例えば、鉛蓄電池、リチウム空気電池、亜鉛空気電池、リチウムイオン二次電池、リン酸鉄リチウムイオン電池、リチウム硫黄電池、チタン酸リチウムイオン二次電池、リン酸鉄リチウムイオン電池、ニッケル鉄電池、ニッケルの動産では、シリコン電池などにおいても同様の効果が得られることが推察された。

10

20

30

40

### 【産業上の利用可能性】

# [0030]

本発明は、電池の技術分野に利用可能である。

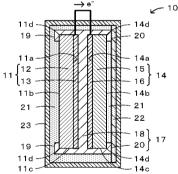
# 【符号の説明】

# [0031]

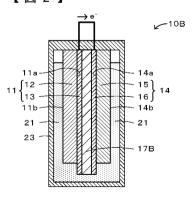
10,10B 電池、11 正極、11a 対向面、11b 背面、11c 側面、11 d 角部、12 正極活物質層、13 集電体、14 負極、14a 対向面、14b 背面、14c 側面、14d 角部、15 負極活物質層、16 集電体、17,17B 遮蔽部材、18板状体、19被覆部、20被覆部、21 イオン伝導媒体、22 セパレータ、23 ケース。

10

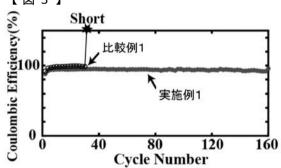
# 【図1】



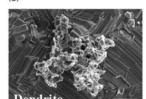
【図2】

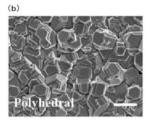


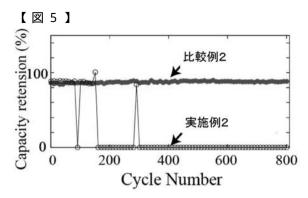
【図3】

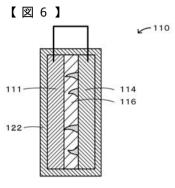


【図4】









# フロントページの続き

(51) Int.CI.			FΙ			テーマコード(参考)
H 0 1 M	12/08	(2006.01)	H 0 1 M	12/08	K	5 H 0 5 0
H 0 1 M	4/42	(2006.01)	H 0 1 M	4/42		
H 0 1 M	4/58	(2010.01)	H 0 1 M	4/58		
H 0 1 M	4/485	(2010.01)	H 0 1 M	4/485		
H 0 1 M	10/052	(2010.01)	H 0 1 M	10/052		
H 0 1 M	10/30	(2006.01)	H 0 1 M	10/30	Z	
H 0 1 M	10/28	(2006.01)	H 0 1 M	10/28	Z	
H 0 1 M	10/058	(2010.01)	H 0 1 M	10/058		

# (72)発明者 東 相吾

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94025 メンローパーク ケンウッドドライブ 570

# (72)発明者 イ ツエイ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州 94305 スタンフォード マククロービルディング ロミータモール 476

F ターム(参考) 5H017 AA01 AA02 AA03 CC03 HH04 HH05

5H021 AA06 HH04 HH10

5H028 AA08 CC08 CC11 HH06

5H029 AJ12 AK01 AK05 AL03 AL11 AL12 AM02 AM03 AM04 AM05

AM07 AM16 BJ04 DJ04 DJ07 HJ07 HJ12

5H032 AA01 AS02 AS03 AS11 CC06 CC11 HH05

5H050 AA15 BA09 BA11 BA13 BA14 BA17 CA01 CA03 CA08 CA09

CA11 CB03 CB08 CB11 CB12 CB13 CB14 CB16 DA04 DA19

EA10 EA24 HA07 HA12