

(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2009-266589

(P2009-266589A)

(43) 公開日 平成21年11月12日(2009.11.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 10/36 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 1 7	5HO 1 1
HO 1M 4/02 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 0 7	5HO 1 7
HO 1M 4/04 (2006.01)	HO 1M 10/00 1 0 2	5HO 2 9
HO 1M 2/02 (2006.01)	HO 1M 4/02 1 0 1	5HO 4 3
HO 1M 4/70 (2006.01)	HO 1M 4/02 1 0 8	5HO 5 0
審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2008-114360 (P2008-114360)
 (22) 出願日 平成20年4月24日 (2008.4.24)

(71) 出願人 000003207
 トヨタ自動車株式会社
 愛知県豊田市トヨタ町1番地
 (72) 発明者 土田 靖
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
 Fターム(参考) 5H011 AA03 AA09 BB04 CC02 KK01
 5H017 AA04 CC03 EE01 EE04 EE05
 HH03
 5H029 AJ01 AJ14 AK03 AK05 AL12
 AM12 BJ02 CJ03 DJ02 DJ05
 DJ07 DJ16 EJ01 EJ07 EJ12
 HJ04

最終頁に続く

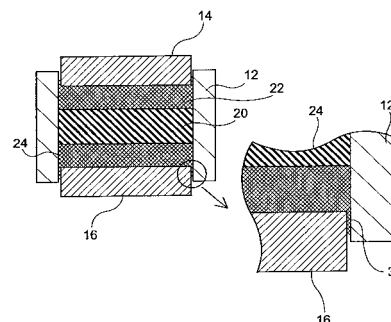
(54) 【発明の名称】 固体リチウム二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】内部短絡および集電板の脱落を抑制した固体リチウム二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】固体電解質層および固体電極層を電気絶縁性の枠体の内部に形成し、前記電気絶縁性の枠体によって集電板を保持する。集電板が枠体に保持されているので、集電板がずれたり脱落したりすることが抑制される。集電板を枠体を保持するために、集電板と枠体の間に電極層の材料である粉体が充填されるようにすることが好ましい。

【選択図】 図3



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気絶縁性で筒状の絶縁枠と、
前記絶縁枠の内部に形成された固体電解質層と、
少なくとも前記固体電解質層の一方の面に積層され、前記絶縁枠の内部に形成される電極層と、
前記電極層に積層され、前記絶縁枠によって保持されている集電部材と、
を備える固体リチウム二次電池。

【請求項 2】

前記電極層は、
前記絶縁枠の内部において前記電解質層の一方に積層され、粉体を圧縮して形成される正極層と、
前記絶縁枠の内部において前記電解質層の他方に積層され、粉体を圧縮して形成される負極層と、
を含み、
前記集電部材は、
前記正極層に積層され、前記絶縁枠によって保持される正極集電部材と、
前記負極層に積層され、前記絶縁枠によって保持される負極集電部材と、
を含む、

10

請求項 1 に記載の固体リチウム二次電池。

20

【請求項 3】

前記集電板は、少なくともその一部が前記絶縁枠内になるように配置され、
前記絶縁枠と、前記集電部材の外周側面との間に、該集電部材に接する電極層の材料である粉体が充填されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の全固体リチウム電池。

【請求項 4】

前記集電部材の外径は、前記絶縁枠の内径よりも 200 から 1200 マイクロメートルの範囲で小さいことを特徴とする、請求項 3 に記載の固体リチウム電池。

【請求項 5】

電気絶縁性で筒状の絶縁枠と、
前記絶縁枠の内部に形成された固体電解質層と、
少なくとも前記固体電解質層の一方の面に積層され、電極層の材料である粉体をプレスすることで前記絶縁枠の内部に形成される電極層と、
前記電極層に積層され、少なくとも一部が前記絶縁枠の内部に配置される集電部材と、
を備える固体リチウム電池の製造方法であって、
前記集電部材に力を加えることで前記電極層の材料をプレスする工程であって、該プレスの際に、前記集電部材が前記絶縁枠に対して移動するようにプレスする、前記工程を含む、前記固体リチウム二次電池の製造方法。

30

【請求項 6】

電気絶縁性で筒状の絶縁枠の中に、電極層の材料である粉体と、電解質層の材料である粉体と、を入れて仮プレスをし、電極層と電解質層の積層構造からなる電解質電極積層体を作成する工程と、
集電部材の少なくとも一部が前記絶縁枠内に配置されるように、前記電解質電極積層体に前記集電部材を積層する工程と、
前記集電部材が前記絶縁枠に対して移動するように、前記集電部材を積層した電解質電極積層体を本プレスする工程と、
を含む固体リチウム二次電池の製造方法。

40

【請求項 7】

前記集電部材が前記絶縁枠に対して移動する距離は、前記集電材の厚さの 5 分の 1 以上、前記集電板の厚さ以下であることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の製造方法。

50

【請求項 8】

電気絶縁性で筒状の絶縁枠と、
前記絶縁枠の内部に形成された固体電解質層と、
少なくとも前記固体電解質層の一方の面に積層され、電極層の材料である粉体をプレスすることで前記絶縁枠の内部に形成される電極層と、
前記電極層に積層され、少なくとも一部が前記絶縁枠の内部に配置される集電部材と、
を備える固体リチウム電池の製造方法であって、
前記集電部材に力を加えることで前記電極層の材料をプレスする工程であって、該プレスの際に、前記電極の材料である粉体の層が塑性変形をすることで、該電極層の材料が前記集電部材の外周と前記絶縁枠との間に入り込むようにプレスする、前記工程を含む固体リチウム二次電池の製造方法。

10

【請求項 9】

電気絶縁性で筒状の絶縁枠の中に、電極層の材料である粉体と、電解質層の材料である粉体と、を入れて仮プレスをし、電極層と電解質層の積層構造からなる電解質電極積層体を作成する工程と、
集電部材の少なくとも一部が前記絶縁枠内に配置されるように、前記電解質電極積層体に前記集電部材を積層する工程と、
前記電極層が塑性変形をすることで、該電極層の材料が前記集電部材の外周と前記絶縁枠との間に入り込むように、前記集電部材を積層した電解質電極積層体を本プレスする工程と、
を含む固体リチウム二次電池の製造方法。

20

【請求項 10】

前記電極層は、
前記絶縁枠の内部において前記電解質層の一方に形成される正極層と、
前記絶縁枠の内部において前記電解質層の他方に形成される負極層と、
を含み、
前記集電部材は、
前記正極層に積層され、前記絶縁枠によって保持される正極集電部材と、
前記負極層に積層され、前記絶縁枠によって保持される負極集電部材と、
を含む、
請求項 5 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の固体リチウム二次電池の製造方法。

30

【請求項 11】

前記集電部材の外径は、前記絶縁枠の内径よりも 200 から 1200 マイクロメートルの範囲で小さいことを特徴とする、請求項 5 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、固体型のリチウム二次電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

40

リチウム二次電池はエネルギー密度が高く、高電圧を出力できることから、電気自動車やハイブリッド自動車などのバッテリー、あるいはノートパソコンや携帯電話などのポータブル電気機器の電源として期待されている。リチウム二次電池として、近年、液体電解質に代えて固体電解質を用いた固体リチウム二次電池が提案されている。固体リチウム二次電池は、安全性や生産性に優れていると考えられ、将来の二次電池として期待されている。固体リチウム二次電池は、正極層、固体電解質層、負極層が順番に積層され、その両側に集電板が取り付けられた構造であり、一般に、粉末成形法により成形される。すなわち、金型に正極材料、電解質材料、負極材料を入れてプレスをして電極層と電解質層とが積層構造をなすペレット（以下、電解質電極積層体ということがある）を作成し、当該ペレットを金型から取り出した後に集電板を取り付けて、電池を製造する。

50

【 0 0 0 3 】

上記のようにして固体リチウム二次電池を製造する場合、金型から取り出す際にペレットの側面が金型の内面とこすれ合うために、電解質層の側面に電極材料が付着し、電池が内部短絡を起こすという問題があった。そのため、電気絶縁性の枠体を用いてその内部に電極層と電解質層とを一体に形成する固体リチウム二次電池が提案されている（下記特許文献 1 参照）。この固体リチウム二次電池によれば、ペレットの側面がこすれることがないので、電池の内部短絡を防止することができる。ところで、電池を製造するためには、上述のとおり、正極層、電解質層、負極層からなる積層体に集電板を取り付ける必要がある。当該集電板が電解質電極積層体から外れる、または電極層との接着面積が低下すると、生産性の低下や接触抵抗の増加などの問題を生じえた。そのため、電解質電極積層体と集電板とを固定するために何らかの手段を講じる必要があった。

10

【 0 0 0 4 】

【特許文献 1】特開平 9 - 3 5 7 2 4 号公報

【特許文献 2】特開 2 0 0 3 - 1 6 8 4 1 6 号公報

【特許文献 3】特開平 1 1 - 9 7 0 7 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 5 】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、電気絶縁性の枠体を用いた固体リチウム二次電池において、集電板の電解質電極積層体からの脱落または電極層との接触面積の低下など（以下、脱落等という）を抑制することができる固体リチウム二次電池およびその製造方法を提供することを目的とする。

20

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 6 】

上記の課題を解決するため、第 1 の発明は、固体リチウム二次電池であって、
電気絶縁性で筒状の絶縁枠と、
前記絶縁枠の内部に形成された固体電解質層と、
少なくとも前記固体電解質層の一方の面に積層され、前記絶縁枠の内部に形成される電極層と、
前記電極層に積層され、前記絶縁枠によって保持されている集電部材と、
を備えることを特徴とする。

30

【 0 0 0 7 】

第 2 の発明は、第 1 の発明において、
前記電極層は、
前記絶縁枠の内部において前記電解質層の一方に積層され、粉体を圧縮して形成される正極層と、
前記絶縁枠の内部において前記電解質層の他方に積層され、粉体を圧縮して形成される負極層と、
を含み、
前記集電部材は、
前記正極層に積層され、前記絶縁枠によって保持される正極集電部材と、
前記負極層に積層され、前記絶縁枠によって保持される負極集電部材と、
を含む、ことを特徴とする。

40

【 0 0 0 8 】

第 3 の発明は、第 1 または第 2 の発明において、
前記集電板は、少なくともその一部が前記絶縁枠内になるように配置され、
前記絶縁枠と、前記集電部材の外周側面との間に、該集電部材に接する電極層の材料である粉体が充填されていることを特徴とする。

【 0 0 0 9 】

第 4 の発明は、第 3 の発明において、

50

前記集電部材の外径は、前記絶縁枠の内径よりも200から1200マイクロメートルの範囲で小さいことを特徴とする。

【0010】

第5の発明は、電気絶縁性で筒状の絶縁枠と、前記絶縁枠の内部に形成された固体電解質層と、少なくとも前記固体電解質層の一方の面に積層され、電極層の材料である粉体をプレスすることで前記絶縁枠の内部に形成される電極層と、前記電極層に積層され、少なくとも一部が前記絶縁枠の内部に配置される集電部材と、を備える固体リチウム電池の製造方法であって、

前記集電部材に力を加えることで前記電極層の材料をプレスする工程であって、該プレスの際に、前記集電部材が前記絶縁枠に対して移動するようにプレスする、前記工程を含むことを特徴とする。

10

【0011】

第6の発明は、固体リチウム二次電池の製造方法であって、

電気絶縁性で筒状の絶縁枠の中に、電極層の材料である粉体と、電解質層の材料である粉体と、を入れて仮プレスをし、電極層と電解質層の積層構造からなる電解質電極積層体を作成する工程と、

集電部材の少なくとも一部が前記絶縁枠内に配置されるように、前記電解質電極積層体に前記集電部材を積層する工程と、

前記集電部材が前記絶縁枠に対して移動するように、前記集電部材を積層した電解質電極積層体を本プレスする工程と、

20

を含むことを特徴とする。

【0012】

第7の発明は、第5または第6の発明において、

前記集電部材が前記絶縁枠に対して移動する距離は、前記集電材の厚さの5分の1以上、前記集電板の厚さ以下であることを特徴とする。

【0013】

第8の発明は、電気絶縁性で筒状の絶縁枠と、前記絶縁枠の内部に形成された固体電解質層と、少なくとも前記固体電解質層の一方の面に積層され、電極層の材料である粉体をプレスすることで前記絶縁枠の内部に形成される電極層と、前記電極層に積層され、少なくとも一部が前記絶縁枠の内部に配置される集電部材と、を備える固体リチウム電池の製造方法であって、

30

前記集電部材に力を加えることで前記電極層の材料をプレスする工程であって、該プレスの際に、前記電極の材料である粉体の層が塑性変形をすることで、該電極層の材料が前記集電部材の外周と前記絶縁枠との間に入り込むようにプレスする、前記工程を含むことを特徴とする。

【0014】

第9の発明は、固体リチウム二次電池の製造方法であって、

電気絶縁性で筒状の絶縁枠の中に、電極層の材料である粉体と、電解質層の材料である粉体と、を入れて仮プレスをし、電極層と電解質層の積層構造からなる電解質電極積層体を作成する工程と、

40

集電部材の少なくとも一部が前記絶縁枠内に配置されるように、前記電解質電極積層体に前記集電部材を積層する工程と、

前記電極層が塑性変形をすることで、該電極層の材料が前記集電部材の外周と前記絶縁枠との間に入り込むように、前記集電部材を積層した電解質電極積層体を本プレスする工程と、

を含むことを特徴とする。

【0015】

第10の発明は、第5～第9のいずれかの発明において、

前記電極層は、

前記絶縁枠の内部において前記電解質層の一方に形成される正極層と、

50

前記絶縁枠の内部において前記電解質層の他方に形成される負極層と、
を含み、

前記集電部材は、

前記正極層に積層され、前記絶縁枠によって保持される正極集電部材と、

前記負極層に積層され、前記絶縁枠によって保持される負極集電部材と、

を含む、ことを特徴とする。

【0016】

第11の発明は、第5～第10のいずれかの発明において、

前記集電部材の外径は、前記絶縁枠の内径よりも200から1200マイクロメートル
の範囲で小さいことを特徴とする。

10

【0017】

上記発明の少なくとも一部は、固体電解質層と、電極層と、集電部材と、少なくとも前
記固体電解質層および電極層の側面を被う絶縁枠と、を備える全固体リチウム電池で
あって、前記集電部材が前記絶縁枠によって保持されていることを特徴とする全固体リチ
ウム電池である、ということもできる。また、上記発明の少なくとも一部は、固体電解質
層と、粉体を圧縮して形成される電極層と、前記電極層に積層される集電材と、前記集電
材の外周の少なくとも一部および前記電解質層の外周を被う電気絶縁性の枠体であって、
前記集電材を保持する前記枠体と、を備えることを特徴とする全固体リチウム電池である
、ということもできる。また、上記発明の少なくとも一部は、固体電解質層と、前記固体
電解質層の一方の側に粉体を圧縮して形成される負極電極層と、前記固体電解質層の他方
の側に粉体を圧縮して形成される正極電極層と、前記電極層の前記固体電解質層と接する
側と反対側にそれぞれ積層された集電材と、前記集電材の外周の少なくとも一部および前
記電解質層の外周を被う電気絶縁性の枠体であって、前記集電材の少なくとも一方を保持
する前記枠体と、を備えることを特徴とする全固体リチウム電池である、ということもで
きる。

20

【発明の効果】

【0018】

第1または第2の発明によれば、集電板は絶縁性の枠体によって保持されているので、
集電材の脱落等を抑制することができる。

【0019】

30

第3の発明によれば、枠体と集電材との間に電極層の材料である粉体が充填されている
。そのため、当該粉体の弾性力によって、集電材が絶縁枠に固定される。したがって、集
電材の脱落等を効果的に防止できる。すなわち本発明では、集電材は、電極材料の粉体を
介して間接的に絶縁枠によって保持されている。

【0020】

第4の発明によれば、枠体と集電材との間に電極材料の粉体が入り込む間隙が形成され
、当該間隙に充填された粉体の弾性力によって集電材が保持される。

【0021】

第5～8の発明によれば、本プレスをする際に、集電材と枠体との間に電極材料である
粉体が入り込む。したがって、集電材が、粉体の弾性力を介して枠体によって保持された
固体リチウム二次電池を製造することができる。

40

【0022】

第9の発明によれば、枠体と集電材との間に電極材料の粉体が入り込む間隙が形成され
るので、本プレスによって、より確実に枠体と集電材との間に電極材料である粉体が充填
される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明の実施の形態を、図面を用いて説明する。

【0024】

実施の形態1 .

50

[実施の形態 1 の構成]

図 1 は、本発明の実施の形態 1 の固体リチウム二次電池を示す斜視図である。図 1 に示すように、本実施の形態に係る固体リチウム二次電池 10 は、電気絶縁性の枠体 12（以下、絶縁枠 12 という）を備える。絶縁枠 12 は、固体リチウム二次電池 10 の内、後述する電解質層、正極層、負極層の側面全てと、負極集電板 14 の側面の一部、および正極集電板 16 の側面の一部を覆うように設けられる。

【 0025 】

図 2 は、本実施の形態の固体リチウム二次電池 10 の断面図である。図 2 に示すように、本実施の形態に係るリチウム二次電池 10 は電解質層 20 と負極層 22 と正極層 24（以下、これらを合わせて電極層ということがある）とからなる積層体（電解質電極積層体）に集電板 14、16 を取り付け付けた構造となっている。絶縁枠 12 は電解質層 20 と電極層 22、24 の側面部全部と、集電板 14、16 の側面の一部を覆うように配置されている。電解質層および電極層は全て固体の物質からなり、材料の粉体をプレスすることで形成される。

10

【 0026 】

本実施の形態では、電解質層の材料は $70Li_2S-30P_2S_5$ であり、正極層の材料は正極活物質である $LiCoO_2$ と電解質層の材料である $70Li_2S-30P_2S_5$ とを混合したものであり、負極層の材料は負極活物質である黒鉛と電解質層の材料である $70Li_2S-30P_2S_5$ とを混合したものである。本実施の形態においては、 $70Li_2S-30P_2S_5$ は平均粒径 20 マイクロメートル、 $LiCoO_2$ は平均粒径 10 マイクロメートル、黒鉛は平均粒径 10 マイクロメートル、の粉体をそれぞれ使用している。また、絶縁枠は電気絶縁性の樹脂で構成されている。また、集電板はステンレス製で厚さ 300 マイクロメートルの薄板である。

20

【 0027 】

図 3 は、本実施の形態の固体リチウム二次電池 10 の断面図およびその一部を拡大した図である。図 3 に示すように、本実施の形態の固体リチウム二次電池 10 の絶縁枠 12 と正極集電板 16 の側面部との間の間隙 30 には、正極層 24 を構成する材料（すなわち正極活物質または電解質層の材料）が充填されている。同様に、絶縁枠 12 と負極集電板 14 との間の間隙には、負極層 22 を構成する材料（すなわち負極活物質または電解質層の材料）が充填されている。

30

【 0028 】

本実施の形態では、間隙 30 は幅が 150 マイクロメートルとなるように設定している。すなわち、絶縁枠 12 の内径と正極集電板 16 の外径との差が 300 マイクロメートルとなるように、絶縁枠 12 および正極集電板 16 の大きさを決定している。同様に、絶縁枠 12 の内径と負極集電板 14 の外径との差は 300 マイクロメートルとなるように、負極集電板 14 の大きさを決定している。このようにして形成される、絶縁枠 12 と集電板 14、16 との間の空隙 30 に上述のとおり、電極層 22、24 の材料がそれぞれ充填されている。本実施の形態の固体リチウム二次電池 10 において、集電板 14、16 は絶縁枠 12 と集電板 14、16 との間に充填された電極材料の弾性力によって保持され、絶縁枠に固定されている。この点について、見方を変えれば、絶縁枠 12 は電極材料を介して集電板 14、16 を保持していることとなる。また、集電板は電極材料の弾性力によって、絶縁枠に固定されているとみることでもある。

40

【 0029 】

[実施の形態 1 の固体リチウム二次電池の製造方法]

図 4 ~ 図 7 を参照して、本実施の形態の固体リチウム二次電池の製造方法の一例を説明する。図 4 に示すように、まず、絶縁枠 50 を電池製造用のプレス装置 41 にセットする。

【 0030 】

次に、図 5 に示すように、絶縁枠 50 の中に、電解質材料である $70Li_2S-30P_2S_5$ を入れて仮プレスを行い、電解質層 52 を形成する。さらに、図 6 に示すように電

50

解質層 5 2 の一方に正極活物質である LiCoO_2 と電解質材料である $70\text{Li}_2\text{S} - 30\text{P}_2\text{S}_5$ の混合材料を、他方に負極活物質である黒鉛と電解質材料である $70\text{Li}_2\text{S} - 30\text{P}_2\text{S}_5$ の混合材料をそれぞれ積層し、仮プレスを行う。このように仮プレスを行って正極層と電解質層と負極層との積層体（電解質電極積層体）を絶縁枠 5 0 の中に形成する。このとき、後述する本プレスの際に、電極層がそれぞれ 1 0 0 マイクロメートル程度圧縮されるように仮プレス圧を設定する。

【 0 0 3 1 】

次に、図 7 に示すように、電解質電極積層体の両側に集電板を取り付ける。電解質電極積層体の両側に集電板を取り付けた状態で、両側から集電板に力を加えてプレス（本プレス）を行う。プレスは両側から 1 平方センチメートルあたり 5 トンの力を加えて行う。ここで、プレスは、集電板 6 0、6 2 がそれぞれ絶縁枠 5 0 に対して移動するように行う。すなわち、集電板 6 0、6 2 共に、電解質層 5 2 のほうへ絶縁枠 5 0 の内部を移動するようにプレスをする。

10

【 0 0 3 2 】

上述のように、集電板が絶縁枠に対して移動するようにプレスを行うと、電極層が塑性変形し、集電板 6 0、6 2 と絶縁枠 5 0 との間の隙間に電極層の材料が入り込む。換言すれば、集電板が電極層を圧縮しながら、電極層にめり込むように変位することで、集電板 6 0、6 2 と絶縁枠 5 0 との間の隙間に電極層の材料が充填される。そして、この電極層の材料の弾性力によって集電板は保持される。本実施の形態では、前述のとおり、集電板の厚さは 3 0 0 マイクロメートルであるところ、集電板 6 0、6 2 が共に 1 0 0 マイクロメートルずつ移動するように本プレスを行った。これによって、本実施例においては、集電板の側面と絶縁枠との間に電極層の材料が充填される。

20

【 0 0 3 3 】

[実施の形態 1 の作用・効果]

本実施の形態の固体リチウム二次電池によれば、集電板は絶縁枠によって保持されているので、集電板が脱落等することが抑制される。集電板が製造中に脱落すれば生産性が低下し、製造後に脱落すれば充放電が困難になるところ、本実施の形態の固体リチウム二次電池によれば集電板の脱落を抑制できることから、これらの不都合を抑制することができる。また、脱落しなくとも電極層と集電板との間の接触圧や接触面積が低下すれば、接触抵抗が増加するところ、本発明の全個体リチウム二次電池によれば、集電板が絶縁枠に対して移動することを抑制できるので、電極層と集電板との接触が弱くなることも抑制できる。

30

【 0 0 3 4 】

また、本実施の形態の固体リチウム二次電池によれば、絶縁枠の内径と集電板の外径との差が 3 0 0 マイクロメートルとなるように、絶縁枠および集電板の大きさを決定している。前述のとおり、本実施例で使用する電極の材料は平均粒径が 1 0 ~ 2 0 マイクロメートルであるため、絶縁枠と集電板の側面との間に 1 5 0 マイクロメートル程度の隙間があれば、当該隙間に集電板を保持するのに十分な量の電極材料が充填できる。そのため、絶縁枠と集電板との間の隙間に充填された電極材料の弾性力によって、集電板が保持される。

40

【 0 0 3 5 】

また、絶縁枠と集電板との隙間に電極材料が充填されているので、電極層にある電極材料が外気に触れることがない。一般に、電極層は反応性が高く、外気に触れることで劣化などをすることがあるところ、本実施の形態によれば電極層は外気に触れることがないため、好ましい。なお、気密性を確保するために、シール材などを用いることも考えられるが、前述のとおり、電極層は反応性が高いため、電極材料とは異なる種類の樹脂などを電極層に接触させると不測の反応を起こす虞がある。これに対し、本実施の形態は電極層の材料を用いて気密性を確保し、別種のシール材を用いないので、不測の反応がおこることがない。

【 0 0 3 6 】

50

また、絶縁棒と集電板を固定する方法として、接着剤を用いることも考えられる。しかしながら上述のとおり、電極材料と異なる材料の樹脂等を電極層に接触させると不測の反応を起こす虞がある。これに対し、本実施の形態は、別種の接着剤を用いることなく集電板を絶縁棒に固定するので、不測の反応を抑制しつつ絶縁棒と集電板とを固定することができる。

【0037】

また、図1に示すように、集電板はその一部が絶縁棒内部に挿入されており、一部が絶縁棒の外に出ている。そのため、電池から出力を取り出す機構を容易に取り付けることが可能であり、生産性が向上する。また、両側の集電板について、それぞれ集電板と絶縁棒との間に電極材料が充填されているので、いずれの集電板についても脱落等が抑制される。

10

【0038】

また、プレスを行う工程と、電極層の材料を絶縁棒と集電板との間に充填する工程とを同時に行うことができるので、製造が容易である。また、プレスした状態で絶縁板を保持できるので、適切な圧力をかけたまま固定することができる。そのため、接触抵抗が低減された固体リチウム二次電池を製造することができる。

【0039】

[実施の形態1の変形例1]

実施の形態1では、絶縁棒の内径と集電板の外径との差が300マイクロメートルとなるように、絶縁棒および集電板の大きさを決定したがこれに限らない。絶縁棒と集電板との間に電極層の材料が入り込むことが可能であり、かつ、当該電極層の材料の弾性力によって集電板を保持することができるように大きさを設定すればよい。具体的には、集電板の側面と絶縁棒との隙間が50マイクロメートルから600マイクロメートル、さらに好ましくは100マイクロメートルから600マイクロメートルであることが好ましい。すなわち、集電板の外径が絶縁棒の内径よりも100マイクロメートルから1200マイクロメートル小さいこと、さらに好ましくは200マイクロメートルから1200マイクロメートル小さいこと、が好ましい。

20

【0040】

なお、絶縁棒と集電板との間への、電極層の材料の入り込みやすさは当該材料の粒径に依存すると考えられる。そのため、絶縁棒の内径と集電板の外径との差を電極層の材料の粒径に基づいて決定してもよい。具体的には、集電板の側面と絶縁棒との間の隙間が、電極層材料の平均粒径の2倍～30倍（直径の差は平均粒径の4倍～60倍）程度であることが好ましい。電極層材料の製造方法によっては、平均粒径よりも大きい粒径のものが材料中に混在することもありうる。そのような場合には電極層の材料物質の最大粒径に基づいて隙間の大きさを設定してもよい。具体的には、集電板の側面と絶縁棒との間の隙間が、最大粒径の1倍～10倍（直径の差は最大粒径の2倍～20倍）程度であることが好ましい。

30

【0041】

[実施の形態1の変形例2]

実施の形態1では、電極層の材料物質の弾性力で集電板を保持することとしたが、これに限らない。絶縁棒によって集電板を保持または固定していれば足りる。例えば、絶縁棒によって直接集電板を保持してもよい。具体的には、集電板の外径と絶縁棒の内径を略同じ大きさにしてもよい。これにより、集電板を絶縁棒で直接保持でき、また、電極層の気密性を確保することができる。すなわち、集電板の脱落等を抑制する観点からは、集電板が直接または間接的に絶縁棒によって保持されていればよい。

40

【0042】

[実施の形態1の変形例3]

実施の形態1では、断面が円形の円筒形状の絶縁棒を用いたが、これには限らない。すなわち、電気絶縁性部材で構成され、内部に電解質電極積層体を形成可能であって、かつ、直接的または間接的に集電板を保持することができる形状であれば足りる。例えば、断

50

面矩形で中空の筒（四角筒）のような形状や、断面多角形や楕円の筒状のものであってもよい。すなわち本願において「筒状」とは円形のものに限らない。

【0043】

[実施の形態1の変形例4]

実施の形態1では、図1に示すように、集電板は厚さ方向の一部が絶縁枠内にあり、一部は絶縁枠の外にあるが、これに限らない。例えば、図8に示すように集電板が絶縁枠72の中に入っている構造としてもよい。この場合、電池に横向き力が加わった場合であっても脱落等を抑制できる点で好ましい。また、実施の形態1では、負極正極の両方の集電板を絶縁枠で保持することとしたが、これに限らない。当該構成は少なくとも一方の集電板について適用すればよい。したがって、例えば、一方の負極の電極層が負極の集電板を兼ねるような構成の固体電池の場合には、正極の側に本発明を適用すればよい。

10

【0044】

[実施の形態1の変形例5]

実施の形態1では、正極活物質として LiCoO_2 、電解質材料として $70\text{Li}_2\text{S}-30\text{P}_2\text{S}_5$ 、負極活物質として黒鉛、集電板としてステンレスをそれぞれ用いたが、これに限らない。集電板は、絶縁枠によって、直接的にまたは間接的に保持されることができる程度の強度のある、電気伝導性の物質であればよい。例えば、アルミニウム、ニッケル、銅などを用いてもよい。

【0045】

電極活物質および電解質材料は、固体リチウム二次電池を構成しうるものであれば足りる。正極活物質として、例えば、 TiS_2 や LiNiO_2 などを使用することもできる。また、負極活物質として、例えば、 Li 金属、 $\text{Li}-\text{Al}$ 合金、 $\text{Li}-\text{In}$ 合金などを使用することができる。また、例えば、電解質材料として、 $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 系ガラス、 Li_2O 、 Li_2SO_4 、 Li_2CO_3 を使用カルコゲナイト系リチウムイオン伝導体や、ハロゲン化リチウムを含んだもの、さらには他の酸化物系リチウムイオン伝導体など他の固体電解質を用いることができる。

20

【0046】

また、電極活物質や電解質材料の粒径についても、実施の形態1のものに限定されるものではなく、生産性などの観点から適宜選択すればよい。

【0047】

30

[実施の形態1の変形例6]

実施の形態1の製造方法では、集電板が100マイクロメートルずつ移動するように本プレスを行ったが、これに限らない。集電板を電極層の材料の弾性力で保持できる程度、電極層の材料が充填されるように、移動量を決定すればよい。なお、集電板を電極層の材料の弾性力で保持するという観点から、集電板の絶縁枠に対する移動距離は集電板の厚さの5分の1以上、かつ、集電板の厚さ以下、であることが好ましい。すなわち、集電板の絶縁枠に対する移動距離が、集電板の厚さの5分の1以上、かつ、集電板の厚さ以下、となるように、仮プレス圧および本プレス圧を決定すればよい。

【0048】

また、実施の形態1の製造方法では、仮プレスをするものとしたが、これには限らない。すなわち、本製造方法の特徴は、集電板に力を加えて、プレスを行うことによって、電極層を構成する材料が、絶縁枠と集電板の外周との間に充填されることであり、当該作用を達成できる製造方法であれば、足りる。すなわち、仮プレスは行わなくてもよい。なお、仮プレスをするものによって、電極層の材料が一応固定されるので、生産性の観点からは仮プレスを行うことが好ましい。

40

【図面の簡単な説明】

【0049】

【図1】実施の形態1の固体電池の斜視図である。

【図2】実施の形態1の固体電池の断面図である。

【図3】実施の形態1の固体電池の断面図および一部拡大図である。

50

【図 4】実施の形態 1 の固体電池の製造方法を説明するための図である。

【図 5】実施の形態 1 の固体電池の製造方法を説明するための図である。

【図 6】実施の形態 1 の固体電池の製造方法を説明するための図である。

【図 7】実施の形態 1 の固体電池の製造方法を説明するための図である。

【図 8】実施の形態 1 の固体電池の変形例の斜視図である。

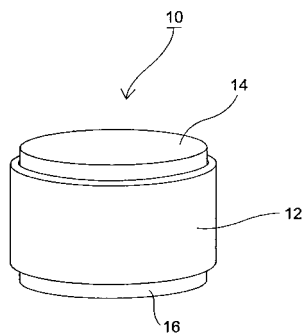
【符号の説明】

【 0 0 5 0 】

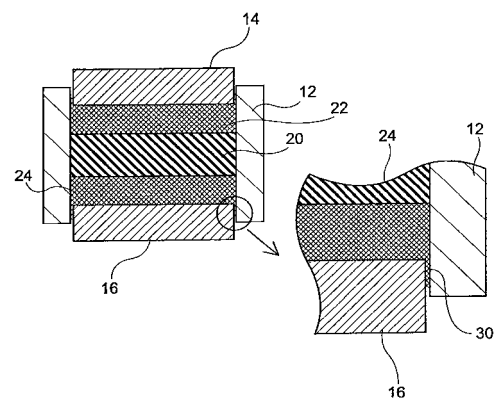
- 1 0 固体リチウム二次電池
- 1 2、5 0、7 2 絶縁枠
- 1 4、1 6、6 0、6 2 集電板
- 2 0、5 2 電解質層
- 2 2、5 4 負極層
- 2 4、5 6 正極層
- 3 0 間隙
- 4 1 電池製造用のプレス装置

10

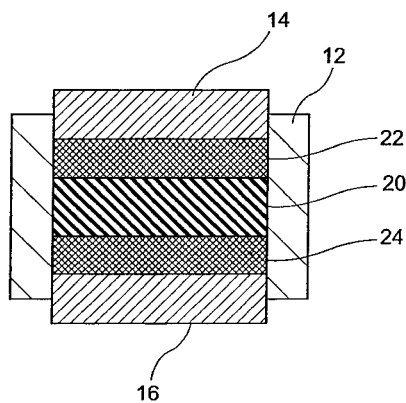
【図 1】



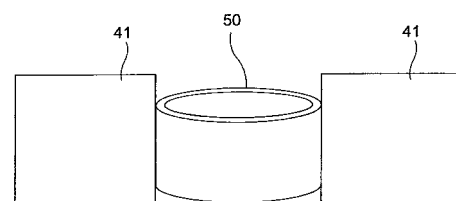
【図 3】



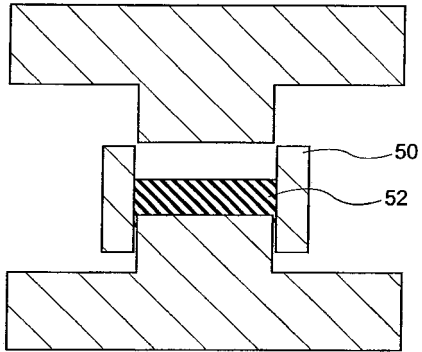
【図 2】



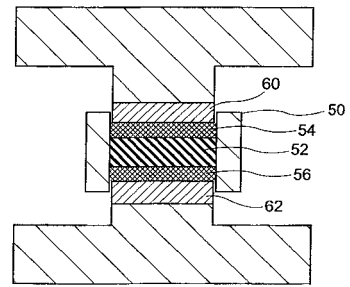
【図 4】



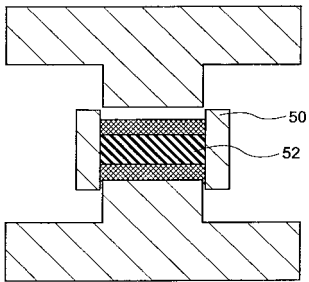
【図 5】



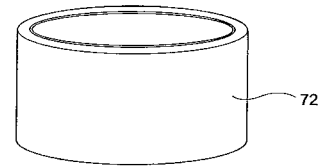
【図 7】



【図 6】



【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)
H 0 1 M 2/30 (2006.01)	H 0 1 M 2/02	F
	H 0 1 M 2/02	A
	H 0 1 M 4/70	A
	H 0 1 M 2/30	D

F ターム(参考) 5H043 AA11 AA19 BA18 BA19 BA20 CA02 CA03 CA04 CB07 DA13
 DA14 JA13D JA13E KA06D KA06E KA07D KA07E KA08D KA08E KA09D
 KA09E LA02D LA02E
 5H050 AA01 AA19 BA16 BA17 CA08 CA11 CB12 DA04 EA15 FA17
 GA03 HA04