

(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2017-10786

(P2017-10786A)

(43) 公開日 平成29年1月12日(2017.1.12)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
H O 1 M 10/0585 (2010.01)	H O 1 M 10/0585	5 H O 2 9
H O 1 M 10/0562 (2010.01)	H O 1 M 10/0562	
H O 1 M 10/0565 (2010.01)	H O 1 M 10/0565	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2015-125202 (P2015-125202)	(71) 出願人	000005119
(22) 出願日	平成27年6月23日 (2015. 6. 23)		日立造船株式会社
			大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号
		(74) 代理人	110001298
			特許業務法人森本国際特許事務所
		(72) 発明者	梁 士軒
			大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内
		(72) 発明者	福井 英之
			大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内
		(72) 発明者	高野 靖
			大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内
			最終頁に続く

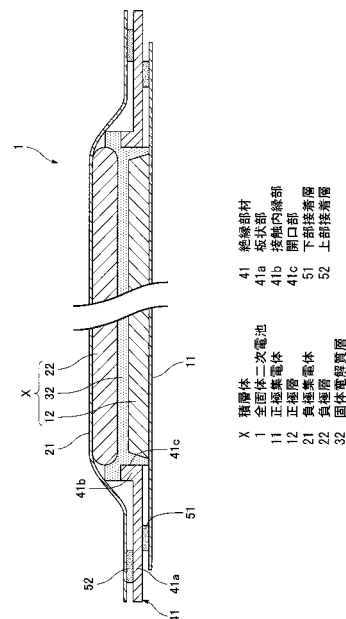
(54) 【発明の名称】 全固体二次電池およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】押圧により発生する内部短絡を抑制し得る全固体二次電池を提供する。

【解決手段】正極集電体 1 1 と負極集電体 2 2 の間に、正極層 1 2、固体電解質層 3 2 および負極層 2 2 が積層されてなる積層体 X、並びにこの積層体 X の周囲に配置されるとともに少なくとも固体電解質層 3 2 と接触して正極層 1 2 と負極層 2 2 とを電氣的に絶縁する板状の絶縁部材 4 1 が配置された全固体二次電池 1 であって、絶縁部材 4 1 における積層体 X との接触内縁部 4 1 b を外側の板状部 4 1 a よりも厚くしたものである。

【選択図】図 1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

一対の集電体の間に、正極層、固体電解質層および負極層が積層されてなる積層体、並びにこの積層体の周囲に配置されるとともに少なくとも固体電解質層と接触して正極層と負極層とを電氣的に絶縁する板状の絶縁部材が配置された全固体二次電池であって、

上記絶縁部材における積層体との接触内縁部を外側の板状部よりも厚くしたことを特徴とする全固体二次電池。

【請求項 2】

一方の集電体の表面に、正極層または負極層を案内し得る開口部を有して正極層と負極層とを電氣的に絶縁する板状の絶縁部材を接着した後、当該開口部内に正極層または負極層を配置し、さらにその上面に固体電解質層を配置した後、負極層または正極層および他方の集電体を配置して全固体二次電池を製造する際に、

上記絶縁部材の開口部の内縁部を外側の板状部よりも厚くすることを特徴とする全固体二次電池の製造方法。

【請求項 3】

一対の集電体の間に、正極層、固体電解質層および負極層が積層されてなる積層体、並びにこの積層体の周囲に配置されるとともに少なくとも固体電解質層と接触して正極層と負極層とを電氣的に絶縁する板状の絶縁部材が配置された全固体二次電池の製造方法であって、

一方の集電体の表面に、正極層または負極層を案内し得る開口部を有し且つ当該開口部の内縁部が外側よりも厚くされた板状の絶縁部材を接着する工程と、

この工程で接着された絶縁部材の開口部内に正極層または負極層を配置する工程と、

この工程で配置された正極層または負極層の上面に固体電解質層を配置する工程と、

この工程で配置された固体電解質層の上面に負極層または正極層を配置して積層体を得る工程と、

この工程で得られた積層体の上面に、他方の集電体を配置した後、押圧する工程とを具備したことを特徴とする全固体二次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、全固体二次電池およびその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

通常、全固体二次電池は、正極層と負極層との間に固体電解質層が配置されるとともに、これら各電極層の外面にそれぞれ集電体が配置されたものである。ところで、このような全固体二次電池の製造方法としては、粉体材料を帯電させつつ搬送用ガスと共に基材に吹き付け、静電気力により付着させて成膜することにより、電池の各構成層を形成し、その後、これら各構成層よりなる積層体を押圧（加圧）することにより電池を製造する方法がある（例えば特許文献 1）。

【0003】

この方法によれば、均一な厚さの粉体からなる構成層が形成されるので、加圧成型時すなわち押圧時にその押圧力が全体に均一に掛かることになり、性能が良い全固体二次電池が得られる。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献 1】特開 2010 - 282803 号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

10

20

30

40

50

しかし、上述したような製造方法で得られた全固体二次電池においても、内部短絡が発生していた。

この内部短絡の原因を検討した結果、その原因は、押圧時に加えられた力による粉体からなる構成層（以下、粉体層と称す）に作用する主応力およびこの主応力にて生じるせん断応力に起因するものと判明した。すなわち、粉体層に垂直に力が掛かると垂直方向に最大主応力が発生するとともに、横方向にも最小主応力が発生し、これら両主応力により斜め方向のせん断応力が発生する。言い換えれば、せん断力が働くことになる。

【 0 0 0 6 】

ところで、粉体層は所定厚さで積層されており、その中央部は押圧より押し固められるが、その周縁部は傾斜面となり薄くなっている。このため、せん断力により、粉体層の周縁部が崩壊し、内部短絡に繋がっていた。

10

【 0 0 0 7 】

そこで、本発明は、押圧により発生する内部短絡を抑制し得る全固体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。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明に係る全固体二次電池は、一对の集電体の間に、正極層、固体電解質層および負極層が積層されてなる積層体、並びにこの積層体の周囲に配置されるとともに少なくとも固体電解質層と接触して正極層と負極層とを電気的に絶縁する板状の絶縁部材が配置された全固体二次電池であって、

20

上記絶縁部材における積層体との接触内縁部を外側の板状部よりも厚くしたものである。

【 0 0 0 9 】

また、本発明に係る全固体二次電池の製造方法は、一方の集電体の表面に、正極層または負極層を案内し得る開口部を有して正極層と負極層とを電気的に絶縁する板状の絶縁部材を接着した後、当該開口部内に正極層または負極層を配置し、さらにその上面に固体電解質層を配置した後、負極層または正極層および他方の集電体を配置して全固体二次電池を製造する際に、

上記絶縁部材の開口部の内縁部を外側の板状部よりも厚くする方法である。

【 0 0 1 0 】

30

さらに、本発明の他の全固体二次電池の製造方法は、一对の集電体の間に、正極層、固体電解質層および負極層が積層されてなる積層体、並びにこの積層体の周囲に配置されるとともに少なくとも固体電解質層と接触して正極層と負極層とを電気的に絶縁する板状の絶縁部材が配置された全固体二次電池の製造方法であって、

一方の集電体の表面に、正極層または負極層を案内し得る開口部を有し且つ当該開口部の内縁部が外側よりも厚くされた板状の絶縁部材を接着する工程と、

この工程で接着された絶縁部材の開口部内に正極層または負極層を配置する工程と、

この工程で配置された正極層または負極層の上面に固体電解質層を配置する工程と、

この工程で配置された固体電解質層の上面に負極層または正極層を配置して積層体を得る工程と、

40

この工程で得られた積層体の上面に、他方の集電体を配置した後、押圧する工程とを具備した方法である。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の全固体二次電池およびその製造方法によれば、絶縁部材における電極層などからなる積層体との接触内縁部を、外側の板状部よりも厚くしたので、押圧時に周縁部に生じるせん断力による積層体の崩壊を防止することができ、したがって内部短絡が発生するのを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

50

【図 1】本発明の実施の形態に係る全固体二次電池の断面図である。

【図 2】同全固体二次電池の製造方法を説明する断面図である。

【図 3】同全固体二次電池の製造方法を説明する断面図である。

【図 4】同全固体二次電池の製造方法を説明する断面図である。

【図 5】同全固体二次電池の製造方法を説明する断面図である。

【図 6】同全固体二次電池の製造方法を説明する断面図である。

【図 7】同全固体二次電池の製造方法を説明する断面図である。

【図 8】同全固体二次電池の製造方法を説明する断面図である。

【図 9】本発明の具体例に係る全固体二次電池の充放電曲線を示すグラフである。

【図 10】本発明の変形例を示す全固体二次電池の要部断面図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明の実施の形態に係る全固体二次電池およびその製造方法について、図面に基づき説明する。

まず、全固体二次電池の構成について説明する。

【0014】

図 1 に示すように、この全固体二次電池 1 は、一对の集電体、すなわち正極集電体 1 1 と負極集電体 2 1 との間に、正極層 1 2、固体電解質層 3 2 および負極層 2 2 が順番に積層されてなる積層体 X、並びにこの積層体 X の周囲に配置されるとともに少なくとも固体電解質層 3 2 と接触して正極層 1 2 と負極層 2 2 とを電氣的に絶縁する板状の絶縁部材 4 1 が配置された全固体二次電池であって、上記絶縁部材 4 1 における積層体 X との接触内縁部 4 1 b を外側の板状部 4 1 a よりも厚くしたものである。また、絶縁部材 4 1 と正極集電体 1 1 および負極集電体 2 1 とは、下部接着層 5 1 および上部接着層 5 2 を介して接着されている。なお、上記絶縁部材 4 1 としては、例えば PET フィルムなどの高分子材料でできた絶縁シートが用いられる。したがって、シート状の絶縁部材と言えとともに、板状部をシート部とすることができる。上記各接着層 5 1、5 2 としては、両面接着テープなどの感圧接着材が用いられる。

20

【0015】

さらに、上記積層体 X の周囲に配置される絶縁部材 4 1 には、この積層体 X が積層される（案内される、とも言うことができる）ための開口部 4 1 c が形成されており、積層体 X に接触する接触内縁部 4 1 b は、当該開口部 4 1 c の周縁部分である。また、接触内縁部 4 1 b の厚さは、例えば正極層 1 2 と固体電解質層 3 2 との合計厚さより厚く（高く）されている。

30

【0016】

なお、正極層 1 2 および負極層 2 2 としては、粉末の電極合材が用いられるとともに、固体電解質層 3 2 についても、粉末のものが用いられる。そして、電極合材については、電極活物質と固体電解質との混合物が用いられるが、場合によっては、電極活物質だけの場合もある。

【0017】

ここで、全固体二次電池 1 の形状および大きさについて説明すると、平面視形状が正方形（円形または多角形であってもよい）にされとともに、その一辺の長さは 30 ~ 300 mm の範囲で、また厚さは 50 ~ 500 μm の範囲とするのが適正である。したがって、積層体 X の平面視形状が正方形であるとともに、積層体 X の正極層 1 2 および固体電解質層 3 2 を案内するための開口部 4 1 c の平面視形状も正方形にされている。

40

【0018】

図 1 においては、全固体二次電池を水平面に載置した状態で且つ正極側を下方に、負極側を上方に配置したものとして示しているが、勿論、負極側を下方に、正極側を上方に配置したものでもよい。

【0019】

なお、全固体二次電池の主要部分の構成材料については、製造方法を説明した後に、纏

50

めて説明する。

以下、全固体二次電池の製造方法について、図2～図8に基づき、詳しく説明する。

【0020】

図2に示すように、正極集電体11の表面に、正極層12を案内し得る開口部41cを有するとともにその開口部41cの接触内縁部41bがその外側の板状部41aよりも厚くされた絶縁部材41を、下部接着層51を介して接着する。

【0021】

なお、ここでは、厚くされた接触内縁部41bとして、板状の主絶縁部材41Aの内周部分の上面に、所定幅の帯状の副絶縁部材41Bが接着層53を介して接着されたものとして説明する。

【0022】

次に、図3に示すように、この絶縁部材41、すなわち主絶縁部材41Aに設けられた開口部41cの内方の正極集電体11の表面に正極層12を配置する。

次に、図4に示すように、この正極層12の上面に固体電解質層32を所定厚さでもって配置する。この場合、固体電解質層32の外周部は、例えば1mm幅の帯状の副絶縁部材41Bの上方を覆うように配置される。

【0023】

次に、図5に示すように、固体電解質層32の上面に負極層22を所定厚さでもって配置して、積層体Xを得る。

次に、図6および図7に示すように、負極層22の上面に、周囲に上部接着層52が取り付けられた負極集電体21を配置するとともに空気を吸引しながら5000Pa程度の低圧力でもって仮押圧（仮プレス）して、上部接着層52により、負極集電体21を絶縁部材41の上面に接着する。

【0024】

次に、図8に示すように、内部の空気を吸引した状態で、10ton/cm²程度の高圧力でもって本押圧（本プレス）を行う。

なお、負極集電体21を上方から押圧する際には、負極集電体21と押圧部材（図示せず）との間には、弾性部材、例えばゴム板などが配置される。

【0025】

そして、最後に、両集電体11, 21間に積層体Xが配置されてなる電池を一对のステンレス板で挟んだ後、電気取り出し用タブリードが備えられたラミネートフィルムで挟み、真空下で、周囲を熱融着することによりラミネートパックを行う。

【0026】

これにより、単体の全固体二次電池が得られる。通常、全固体二次電池は、単体の電池が、複数個、直列に積層されるか、または並列に配置されることにより構成される。

上記製造方法の主要部分を、工程形式で記載すると、以下のようになる。

【0027】

すなわち、この製造方法は、一对の集電体の間に、正極層、固体電解質層および負極層が積層されてなる積層体、並びにこの積層体の周囲に配置されるとともに少なくとも固体電解質層と接触して正極層と負極層とを電氣的に絶縁する板状の絶縁部材が配置された全固体二次電池の製造方法であって、

一方の集電体の表面に、正極層または負極層を案内し得る開口部を有し且つ当該開口部の内縁部が外側よりも厚くされた板状の絶縁部材を接着する工程と、この工程で接着された絶縁部材の開口部内に正極層または負極層を配置する工程と、この工程で配置された正極層または負極層の上面に固体電解質層を配置する工程と、この工程で配置された固体電解質層の上面に負極層または正極層を配置して積層体を得る工程と、この工程で得られた積層体の上面に、他方の集電体を配置した後、押圧する工程とを備えた方法である。

【0028】

なお、上述した実施の形態において、絶縁部材における積層体との接触内縁部を外側の板状部よりも厚くしたと言う部分を、

10

20

30

40

50

絶縁部材における積層体との接触内縁部を外側の板状部よりも厚くして、積層体の周縁部が崩壊するのを防止し得る崩壊防止部を設けたと言うようにしてもよく、

また絶縁部材における積層体との接触内縁部を外側の板状部よりも厚くして、当該電池の押圧時に積層体の周縁部がせん断崩壊するのを防止し得るせん断崩壊防止部を設けたと言うようにしてもよい。

【0029】

ここで、上記全固体二次電池1の主要構成部材の材料について説明する。

正極集電体11および負極集電体21としては、銅(Cu)、マグネシウム(Mg)、ステンレス鋼、チタン(Ti)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、ゲルマニウム(Ge)、インジウム(In)、リチウム(Li)、錫(Sn)またはこれらの合金等から成る薄板状体、箔状体が用いられる。ここで、薄板状体および箔状体は、その厚さが $5\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲内のものである。本実施の形態においては、正極集電体11としてはアルミニウム箔、負極集電体21としては銅箔が用いられる。さらに、各集電体11, 21は、粉末の積層体Xとの密着性向上の観点から、その表面に粗化处理が施されたものであることが好ましい。粗化处理とは、エッチングなどで表面粗さを大きくする処理である。本実施の形態においては、正極集電体11には、エッチング処理されたアルミニウム箔(エッチドアルミ箔とも言う)が用いられる。また、負極集電体21には、エッチング処理された銅箔(粗化銅箔とも言う)が用いられるが、エッチング処理がされない銅箔を用いてもよい。また、絶縁部材41(41A, 41B)には、PETフィルムなどの高分子材料でできた絶縁シートが用いられる。

【0030】

このようにエッチング処理が施された集電体を用いることによって、全固体二次電池を製造する際の押圧で、エッチングによりできた孔部が潰され、電極層すなわち正極層12および負極層22の表面に喰い付きやすくなり、集電体とこれら電極層とが一体化されやすくなる。

【0031】

また、電極層は、電子の授受を行うために粒子間に電子伝導パスを確保する電極活物質とイオン伝導性を有する固体電解質とを所定の割合で混合した混合材から成る層である。このように電極活物質にリチウムイオン伝導性を有する固体電解質を混合することにより、電子伝導性に加えてイオン伝導性を付与し、粒子間にイオン伝導パスを確保することができる。

【0032】

正極層12に適した正極活物質としては、リチウムイオンの挿入離脱が可能なものであればよく、特に限定されない。例えば、正極活物質としては、リチウム・ニッケル複合酸化物($\text{LiNi}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ 、ただしMはCo、Al、Mn、V、Cr、Mg、Ca、Ti、Zr、Nb、MoおよびWのうち少なくとも1つの元素)、コバルト酸リチウム(LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム(LiNiO_2)、マンガン酸リチウム(LiMn_2O_4)などの層状酸化物、オリビン構造を持つリン酸鉄リチウム(LiFePO_4)、スピネル構造を持つマンガン酸リチウム(LiMn_2O_4 、 Li_2MnO_3 、 LiMnO_2)などの固溶体やそれらの混合物、さらに硫黄(S)、硫化リチウム(Li_2S)などの硫化物などを用いることもできる。本実施の形態においては、正極活物質として、リチウム・ニッケル・コバルト・アルミニウム複合酸化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、以下NCA系複合酸化物と称する)が用いられる。

【0033】

一方、負極層22に適した負極活物質としては、例えば天然黒鉛、人造黒鉛、黒鉛炭素繊維、樹脂焼成炭素などの炭素材料や、固体電解質と合材化される合金系材料が用いられる。合金系材料としては、例えば、リチウム合金(LiAl 、 LiZn 、 Li_3Bi 、 Li_3Cd 、 Li_3Sb 、 Li_4Si 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Pb}$ 、 $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ 、 $\text{Li}_{0.17}\text{C}$ 、 LiC_6 など)や、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、Znなどの金属酸化物

などが挙げられる。本実施の形態においては、負極活物質として、天然・人造などの黒鉛が用いられる。

【0034】

また、正極活物質および負極活物質の表面に、ジルコニア (ZrO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、チタン酸リチウム ($Li_4Ti_5O_{12}$)、ニオブ酸リチウム (Li_4NbO_3)、炭素 (C) などをそれぞれコーティングしたものを電極活物質として使用することができる。

【0035】

固体電解質は、有機系のポリマー電解質（有機固体電解質とも言う）、無機系の無機固体電解質などに大別されるが、固体電解質として、いずれを用いても構わない。また、無機固体電解質は、酸化物系の材料および硫化物系の材料に大別されるが、いずれを用いても構わない。さらに、無機固体電解質においては、結晶性または非晶質のものの中から適宜選択することができる。すなわち、固体電解質は、有機化合物、無機化合物またはこれらの混合物から成る材料から適宜選択することができる。具体的には、固体電解質として用いることのできる材料としては、例えば、 Li_2-SiO_2 、 $Li_2-SiO_2-P_2O_5$ などのリチウム含有金属酸化物（金属は一種以上）、 $Li_xP_yO_{1-z}N_2$ などのリチウム含有金属窒化物、 $Li_2S-P_2S_5$ 系、 Li_2S-SiS_2 系、 $Li_2S-B_2S_3$ 系、 Li_2S-GeS_2 系、 Li_2S-SiS_2-LiI 系、 $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$ 系、 $Li_2S-Ge_2S_2$ 系、 $Li_2S-GeS_2-P_2S_5$ 系、 Li_2S-GeS_2-ZnS 系などのリチウム含有硫化物系ガラス、および PEO（ポリエチレンオキシド）、PVDF（ポリフッ化ビニリデン）、リン酸リチウム (Li_3PO_4)、リチウムチタン酸化物などのリチウム含有遷移金属酸化物が挙げられる。なお、本実施の形態においては、固体電解質として、高いイオン伝導性を有する硫化物系ガラスをベースとした硫化物系無機固体電解質のうち、 $Li_2S-P_2S_5$ 系ガラスが用いられる。また、固体電解質層 32 に適した固体電解質は、正極層 12 および負極層 22 で用いられる固体電解質と同一または異なるものであってもよい。

10

20

【0036】

上記実施の形態においては、接着層として、取扱いの容易さから両面接着テープなどの感圧接着材が用いたが、液体、固体などの接着剤を用いてもよい。

上記全固体二次電池およびその製造方法によると、絶縁部材 41 における積層体 X との接触内縁部 41b を、外側の板状部 41a よりも厚くしたので、積層体 X の押圧時にその周縁部に生じるせん断力による崩壊を防止することができ、したがって内部短絡（電氣的短絡）が発生するのを防止することができる。すなわち、絶縁部材 41 における開口部 41a の内縁部分が、積層体 X が押圧された際に生じるせん断崩壊を防止し得る崩壊防止ブロックとして機能することになる。

30

【0037】

例えば、正極層 12、固体電解質層 32 および負極層 22 を単に積層するだけであれば、中央部分が最も厚くなるとともに周縁部が薄くなる。この状態で、高圧力でもって押圧しても周縁部には力があまり作用しないので、この周縁部では粉体同士の固着が不十分となって、衝撃や集電体の変形により層構造が破壊され易くなるが、このような事態を回避することができる。

40

【0038】

ここで、実際に製造した全固体二次電池を充放電させた際の結果について説明する。

この全固体二次電池においては、正極集電体 11 として、厚さ $20\mu m$ の粗化处理されたアルミ箔（エッチドアルミニウム）を用いるとともに、負極集電体 21 として、厚さ $18\mu m$ の銅箔を用いた。また、絶縁部材 41 としては、厚さ $50\mu m$ の PET フィルム（ポリエチレンテレフタレートフィルム）を用いた。また、下部接着層 51 および上部接着層 52 としては、厚さ $30\mu m$ で幅が $2mm$ の感圧接着フィルム（両面接着テープ）を用いるとともに、接触内縁部 41b の接着層 53 としては、同じもので幅が $1mm$ のものを用いた。

50

【 0 0 3 9 】

さらに、正極層 1 2 として、正極活物質である N C A 系複合酸化物と、固体電解質として Li_2S (8 0 m o l %) - P_2S_5 (2 0 m o l %) からなるガラスセラミックとを、7 : 3 の割合で混合したものをを用いた。負極層 2 2 としては、負極活物質である黒鉛粉末と、固体電解質である Li_2S (8 0 m o l %) - P_2S_5 (2 0 m o l %) からなるガラスセラミックとを、6 : 4 の割合で混合したものをを用いた。固体電解質層 3 2 における固体電解質としては、 Li_2S (8 0 m o l %) - P_2S_5 (2 0 m o l %) からなるガラスセラミックを用いた。

【 0 0 4 0 】

また、各構成部材の所定厚さについては、本押圧後において、正極層 1 2 の厚さが約 7 0 μm 、負極層 2 2 の厚さが約 1 3 0 μm 、固体電解質層 3 2 の厚さが約 9 0 μm となるように、例えば静電スクリーン塗布法により塗布した。

【 0 0 4 1 】

そして、最終的に、上記得られた電池を、一辺が 7 0 m m の正方形で厚さ 0 . 3 m m の一対のステンレス板で挟んだ後、電気取り出し用タブリードが備えられたラミネートフィルムで挟み、真空下で、周囲を熱融着してラミネートパックをすることにより、全固体二次電池 1 を作製した。

【 0 0 4 2 】

この全固体二次電池 1 を、例えば 9 個作製するとともに、それぞれ、0 . 1 C、4 ~ 2 V で充放電させたところ、全て、異常なく充放電を行うことができた。その中の代表的な充放電曲線を図 9 に示す。この充放電曲線から、この全固体二次電池が正常に動作していることが分かった。なお、この全固体二次電池の押圧状態を感圧紙を介してみると、上記せん断ブロック部分が高圧力で押圧された状態であることが分かった。

【 0 0 4 3 】

比較例として、絶縁部材の接触内縁部を設けなかった電池を 5 個作製するとともに、これらについても、0 . 1 C、4 ~ 2 V で充放電させたところ、4 個が内部短絡 (ショート) した。内部短絡しなかった残り 1 個についても、充電異常が発生した。

【 0 0 4 4 】

ところで、上記実施の形態においては、積層体の周囲に配置される絶縁部材の開口部の接触内縁部を厚くしたものと説明したが、例えば図 1 0 に示すように、図 7 で示した負極集電体 2 1 側に、帯状の副絶縁部材 4 1 B の外側に沿って配置し得る環状の外側絶縁部材 4 2 を、上部接着層 5 2 を介して接着させておき、そして押圧時に (矢印 a で示す)、この外側絶縁部材 4 2 を、接着層 5 4 を介して、絶縁部材 4 1 の板状部 4 1 A (4 1 a) の上面に接着させるようにしたものでもよい。言い換えると、絶縁部材 4 1 の全体の厚さを、押圧後における積層体 X の固体電解質層 3 2 の下面より上方の位置となるように厚くしたものである。

【 符号の説明 】

【 0 0 4 5 】

X	積層体
1	全固体二次電池
1 1	正極集電体
1 2	正極層
2 1	負極集電体
2 2	負極層
3 2	固体電解質層
4 1	絶縁部材
4 1 a	板状部
4 1 b	接触内縁部
4 1 c	開口部
4 1 A	主絶縁部材

10

20

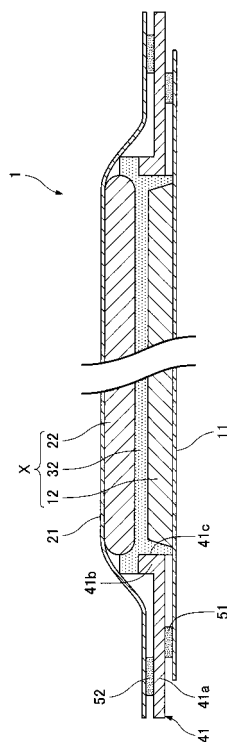
30

40

50

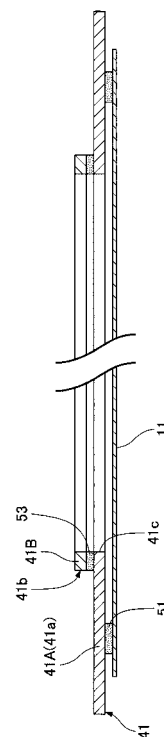
- | | | | |
|---|---|---|-------|
| 4 | 1 | B | 副絕縁部材 |
| 5 | 1 | | 下部接着層 |
| 5 | 2 | | 上部接着層 |
| 5 | 3 | | 接着層 |

【 圖 1 】

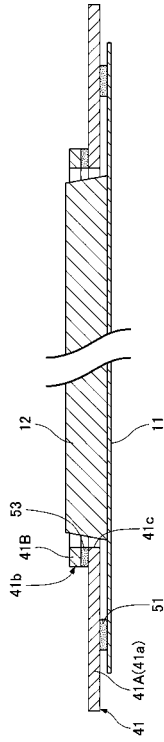


- | | | | |
|----|---------|-----|-------|
| X | 精層体 | 41 | 絶縁部材 |
| 1 | 全固体二次電池 | 41a | 板状部 |
| 11 | 正極集電体 | 41b | 接触内縁部 |
| 12 | 正極層 | 41c | 開口部 |
| 21 | 負極集電体 | 51 | 下部接着層 |
| 22 | 負極層 | 52 | 上部接着層 |
| 32 | 固体電解質層 | | |

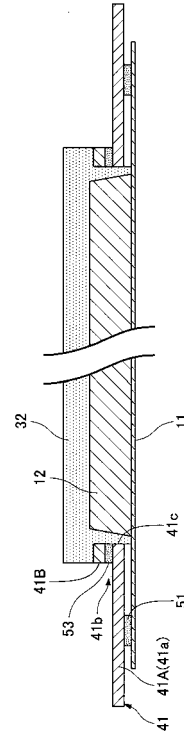
【 図 2 】



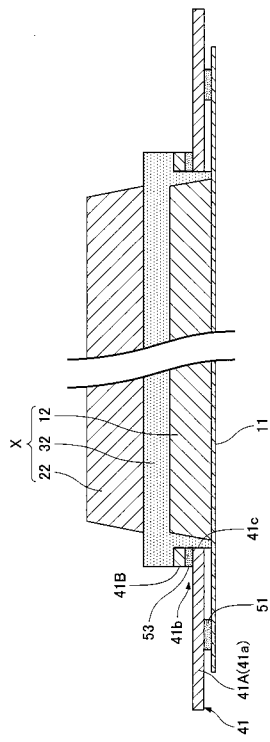
【図 3】



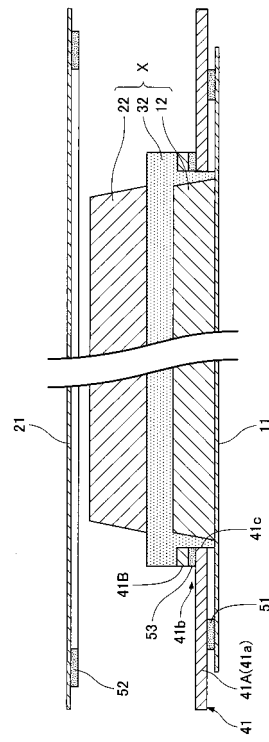
【図 4】



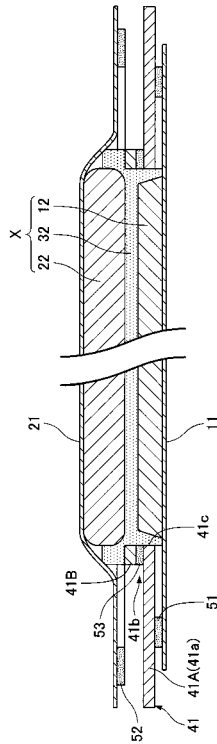
【図 5】



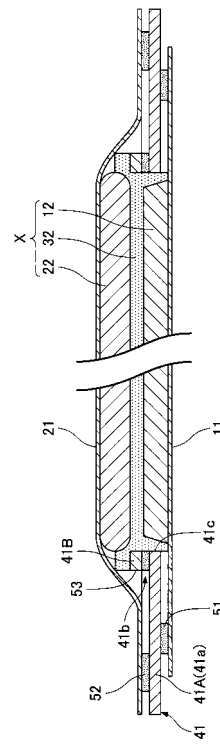
【図 6】



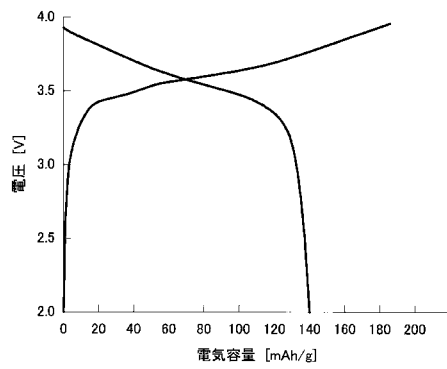
【図 7】



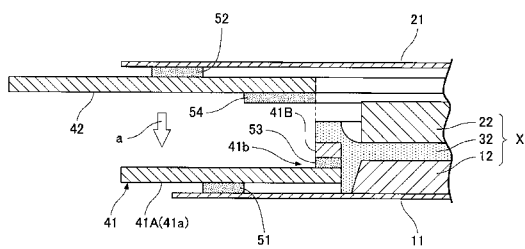
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H029 AJ12 AJ14 AK01 AK03 AK05 AK18 AL02 AL03 AL06 AL07
AL11 AM12 AM16 BJ04 CJ03 DJ03 DJ04 HJ04