

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5506947号
(P5506947)

(45) 発行日 平成26年5月28日(2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月28日(2014.3.28)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 10/0585 (2010.01)

H O 1 M 10/0585

H O 1 M 10/0562 (2010.01)

H O 1 M 10/0562

H O 1 M 10/058 (2010.01)

H O 1 M 10/058

H O 1 M 10/052 (2010.01)

H O 1 M 10/052

H O 1 M 4/38 (2006.01)

H O 1 M 4/38

Z

請求項の数 11 (全 19 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-545182 (P2012-545182)
 (86) (22) 出願日 平成22年11月8日 (2010.11.8)
 (65) 公表番号 特表2013-515336 (P2013-515336A)
 (43) 公表日 平成25年5月2日 (2013.5.2)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2010/066963
 (87) 国際公開番号 W02011/076475
 (87) 国際公開日 平成23年6月30日 (2011.6.30)
 審査請求日 平成24年6月21日 (2012.6.21)
 (31) 優先権主張番号 102010001632.2
 (32) 優先日 平成22年2月5日 (2010.2.5)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
 (31) 優先権主張番号 102009055223.5
 (32) 優先日 平成21年12月23日 (2009.12.23)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 390023711
 ローベルト ボツシュ ゲゼルシャフト
 ミット ベシユレンクテル ハフツング
 ROBERT BOSCH GMBH
 ドイツ連邦共和国 シュツツガルト (番地なし)
 Stuttgart, Germany
 (74) 代理人 100114890
 弁理士 アインゼル・フェリックス＝ライ
 ンハルト
 (74) 代理人 100112793
 弁理士 高橋 佳大
 (74) 代理人 100099483
 弁理士 久野 琢也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カソード構造が改善されたりチウム電池及びリチウム電池の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電子伝導性且つリチウムイオン伝導性の支持体材料から成るカソード構造を備えたりチウム電池において、

前記リチウム電池は更に、絶縁性且つリチウムイオン伝導性の材料から成る固体電解質構造(20)を含んでおり、

前記カソード構造(10)は連続した支持体層(12)を含んでおり、該連続した支持体層(12)は、前記固体電解質構造(20)上に直接的に配置されており、且つ、前記固体電解質構造(20)側とは反対側の面に基底面(12')を有しており、該基底面(12')からは複数のウェブ(14)が延びており、該ウェブ(14)にはウェブ面(14')が設けられており、該ウェブ面(14')からは支持構造(16)が延びており、該支持構造(16)には支持面が設けられており、該支持面上に活性物質(18)が分布していることを特徴とする、リチウム電池。

【請求項 2】

前記基底面(12')と前記ウェブ(14)とは相互に直接的に接続されており、前記ウェブ(14)と前記支持構造(16)とは相互に直接的に接続されており、且つ、隣接するウェブの支持構造は相互に対向して配置されているが、相互に直接的には接続されておらず、前記支持体層は電気的なコンタクト(150)を含んでおり、該電気的なコンタクト(150)は前記リチウム電池のカソード端子を形成する、請求項1に記載のリチウム電池。

【請求項 3】

前記支持体層（12）は前記ウェブ（14）と共に支持体材料の凍結鋳込み成形によって形成されており、前記支持構造（16）は前記ウェブ面上に析出されたナノ構造又はナノワイヤによって設けられており、前記ナノ構造又はナノワイヤは前記支持体材料から形成されている、請求項 1 又は 2 に記載のリチウム電池。

【請求項 4】

前記リチウム電池は更に、リチウム層を備えているアノード構造（30）を含んでおり、該アノード構造（30）上には前記固体電解質構造（20）が直接的に配置されている、

請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載のリチウム電池。

10

【請求項 5】

更に、前記アノード構造の表側及び裏側にそれぞれ前記固体電解質構造が直接的に配置されており、且つ、前記固体電解質構造上にはそれぞれ支持体層が配置されており、

前記ウェブは前記アノード構造の両面において、所属の支持体層から延びている、

請求項 4 に記載のリチウム電池。

【請求項 6】

前記支持体材料はリチウムに対して最大で 2.9 V 又は最大で 2 V の電極電位を有しており、リチウムチタン酸化物又は $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ （但し $0 < x < 2$ ）もしくは、 $\text{Li}_{4-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{5-y}(\text{Nb}, \text{Ta})_y\text{O}_{12}$ （但し $0 < x < 2$ 且つ $0 < y < 0.1$ ）、又は、 $\text{Li}_{2-x}\text{Mg}_x\text{Ti}_{3-y}(\text{Nb}, \text{Ta})_y\text{O}_7$ （但し $0 < x < 1$ 且つ $0 < y < 0.03$ ）を含んでおり、

20

前記活性物質は、硫黄又は硫黄粒子を含む、又は、リチウムと酸素の反応を支援するための触媒物質を含む、請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載のリチウム電池。

【請求項 7】

前記触媒物質は、 -MnO_2 又はナノクリスタル -MnO である、請求項 6 に記載のリチウム電池。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載のリチウム電池を複数備えているリチウム蓄電池において、

該リチウム蓄電池は更に保持部（380 - 396）を含んでおり、該保持部（380 - 396）内に複数のリチウム電池が積層体の形態で配置されており、

30

前記保持部は更に電氣的なコンタクト（380, 382, 392, 394）を含んでおり、該電氣的なコンタクト（380, 382, 392, 394）を用いて電池が相互に電氣的に接続されていることを特徴とするリチウム蓄電池。

【請求項 9】

リチウム電池の製造方法において、

絶縁性且つリチウムイオン伝導性の材料から固体電解質構造（20）を形成し、

更に、電子及びリチウムイオンに対して伝導性である支持体材料の凍結鋳込み成形において、注型ベースとして使用される前記固体電解質構造（20）上に前記支持体材料を凍結鋳込み成形することによって、前記固体電解質構造（20）上に直接的にカソード構造を形成し、同一の凍結鋳込み成形ステップによって、前記固体電解質構造（20）側とは反対側の面に連続した基底面（12'）を有している連続した支持体層（12）と、前記基底面から延びる複数のウェブ（14）とを形成し、

40

前記支持体層及び前記複数のウェブを形成した後に、前記支持体材料をマイクロ構造又はナノ構造の形態で析出することによって前記ウェブから延びる支持構造（16）を形成し、

形成された前記支持構造によって設けられる支持面上に活性物質（18）を分散させることを特徴とする、リチウム電池の製造方法。

【請求項 10】

更に、アノード構造を形成し、固体電解質層において前記カソード構造が被着されるカ

50

ソード構造の面とは反対側の面にアノード層を配置し、
但し、前記アノード構造を、

(i) 二つの部分層として設けられているリチウム層 (1 3 0) を形成し、前記二つの部分層間に電極層 (1 3 2) を配置し、前記二つの部分層を該二つの部分層間に位置する前記電極層と接続させることにより形成するか、又は、

(i i) リチウムが混合されている発泡金属層によって形成するか、又は、

(i i i) 前記カソード構造がそれぞれの固体電解質構造上に被着される前に、相互に配置されている二つの固体電解質構造の間に中間空間を形成し、該中間空間へのリチウムの電気化学的なポンプによって、又は、該中間空間へのリチウムの流し込みによって、該中間空間にリチウムを注入することによって形成する、請求項 9 に記載の方法。

10

【請求項 1 1】

リチウム蓄電池の製造方法において、

請求項 9 又は 1 0 に記載のリチウム電池の製造方法を実施し、該リチウム電池の製造方法において更に、

前記リチウム電池のカソード電極 (1 5 0) を構成する電気的なコンタクトを、前記支持体層と電気的に接続させて、前記支持体層の側縁に配置し、前記リチウム電池のアノード電極を構成する別の電気的なコンタクト (1 3 2) をリチウム電池に配置し、前記支持体層の別の側縁に配置し、

リチウム蓄電池の製造方法は更に、

積層体の形態の複数のリチウム電池を、内部に電気的なコンタクトが設けられている保持部 (3 8 0 - 3 9 6) 内に配置し、該配置を、前記保持部の前記電気的なコンタクト (3 9 0 , 3 9 2) に前記リチウム電池を差し込み、前記カソード電極及び前記アノード電極を前記保持部の前記電気的なコンタクトと電気的に接続させることにより行なうことを特徴とする、リチウム蓄電池の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【 0 0 0 1 】

本発明は、特に高い電力密度及び高いエネルギー密度を有しており、ハイブリッド車両又は電気自動車のような電気的に駆動される車両のために使用される電気的な蓄電池の技術分野に関する。特に本発明は、本発明による支持体上に活性物質を適切に配置することによってカソード構造が特に高いサイクル安定性及び機械的な安定性を備えている、リチウム電池に関する。

30

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

リチウムイオン電池は多くの用途、特に移動通信、娯楽機器から公知であるか、又は、電気的に駆動される車両のメインバッテリーのために使用されている。特に、リチウムイオン電池は約 1 0 0 W h / k g の高いエネルギー蓄積容量を有していることが公知である。例えば電気的に駆動される車両のためのメインバッテリーとしての高エネルギー用途に関して、リチウムイオン電池はエネルギー蓄積容量が大きいにも拘らず、重い装置と組み合わせられている。例えば、典型的な 4 0 0 k m の走行距離を達成するためには、バッテリーの重量は約 6 0 0 k g にもなる。

40

【 0 0 0 3 】

この理由から、例えば、6 0 0 W h / k g を上回るエネルギー密度が期待されるリチウム硫黄電池が既に実験室規模で製造されている。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、周知のリチウム / 硫黄系は、その種の系の充電及び放電中の構造的な変化が大きいことに起因してサイクル安定性が低い。特に、硫黄成分の相転移 / 再形成に起因する粒状の炭素 / 硫黄結合体の再生及び粒が粗くなることは、その種の系の容量及びエネルギー放出能力の大きな損失に繋がる。

【 0 0 0 5 】

50

更に公知の系では、電解質、溶媒又はポリスルファイドとの反応に起因して、リチウム金属アノードの腐食が生じる。しかしながら、より堅固なグラファイト介在アノードでは電池電圧が更に低下し、そのような電池電圧はいずれにせよ既に比較的低いものである。

【0006】

更には、安定した効率の良いリチウムベースの蓄電池を廉価で簡単に製造できる製造方法も依然として提供されていない。

【0007】

従って本発明の課題は、簡単に製造することができ、また特に高い電力効率で高いサイクル安定性を実現する、改善されたリチウムベースの電池を提供することである。

【0008】

発明の開示

この課題は、独立請求項に記載されている方法及び装置によって解決される。

【0009】

本発明によるリチウム電池は、非常に高い電力密度を実現し、またそれと同時に高いサイクル安定性及び高いエネルギー密度も実現する。本発明による装置を廉価でエネルギー効率良く製造することができ、また所属の製造方法は汎用の工具を用いて実施することができる簡単な製造プロセスを基礎としている。特にリチウム電池の特性、とりわけリチウム電池の構造特性を、製造工具の正確に制御できる動作パラメータによって事前に正確に決定することができる。一次評価後に、本発明によるリチウム電池を用いて、約 600 Wh/kg のエネルギー密度を実現することができる。特にリチウム電池を連続的なレイヤ方法を用いて製造することができるので、簡単な手段を用いて高い生産個数を達成することができる。

【0010】

本発明によるリチウム電池は、電子に対してモリチウムイオンに対しても伝導性である支持体材料から成るカソード構造を有している。支持体材料を同様に、リチウムに対して非伝導性である導電性の材料から成る、これと等価の支持構造によって形成することができる。この場合支持構造は、リチウムイオンに対して非伝導性の材料の間に設けられており、且つリチウムイオンに対して伝導性である固体電解質を含んでいる。導電性の材料として金属、合金又は他の導電性の材料が考えられ、この材料を粒子の形態で凍結鑄込み成形及び焼結することができる。

【0011】

高い比表面積を実現する安定したカソード構造は、基底面を形成する連続した支持体層によって形成される。支持体層のこの基底面からは複数のウェブが延びており、有利には、基底面に対して実質的に垂直に延びているか、もしくは、ウェブが支持体層に当接している個所から実質的に垂直に延びている。それらのウェブによって支持体層の上方の空間が差し当たり拡張され、特に基底面に対して垂直な方向に拡張される。ウェブ自体は、有利には相互に実質的に平行な複数のウェブ面を形成している。またウェブはフィンの形状で構成されており、連続的に基底面に平行な方向に延びている。付加的に、複数の支持構造がウェブ面から延び、ウェブ面間の空間に支持構造が形成されることによって、基底面の上方の空間が別の方向に拡張される。それらの支持構造によって空間が別の方向に拡張される。従って、複数のウェブ又はウェブ面によって基底面に平行な方向において複数の平面が生じ、また支持構造はウェブ面から離れる方向に延びているので、基底面に対して垂直な方向において支持構造による複数の別の平面が生じる。特に、支持構造はウェブ面から実質的に垂直に延在している。これによって支持構造は基底面の上方の空間において複数の次元に広がっているので、支持面は非常に高い比表面積を有している。支持面上には、例えば反応物質又は触媒物質として機能するために、活性物質が分散されているか配置されている。

【0012】

カソード構造、即ち、支持体層、ウェブ及び支持構造は導電性且つリチウムイオン伝導性の支持体材料から形成されているので、本発明によるカソード構造は細かく分散された

10

20

30

40

50

支持面から連続した支持体層への電子伝導並びにリチウムイオン伝導を実現する。ウェブ及び支持構造は支持面の最適な空間的な拡がり形成するので、活性物質を最適な比表面積で分散させることができ、またそれと同時に、イオン伝導性及び電子伝導性に連続した支持体層と接続されている。基底面上方の空間のウェブによる第1の方向への分割、また、ウェブから延びている支持構造による別の方向への分割によって、所期のように安定したカソード構造を形成することができ、そのようなカソード構造はそれと同時に非常に高い空間占有率を有している。特に支持構造及びウェブのための異なる連続する二つの製造プロセスを設けることができるので、2ピース(ウェブ/支持構造)の構成は、製造プロセス中の所望の特性への正確な適合を実現する。構造特性全体の制御は、ウェブの構造特性及び支持構造の構造特性を相互に独立して規定する別個の二つのプロセスにおいて先ずウェブを形成し、続いて支持構造を形成することによって簡略化される。

10

【0013】

有利には、ウェブ及びウェブ上に配置される支持構造はそれぞれ析出プロセスによって形成されるが、それらの析出プロセスはそれにもかかわらず、支持構造とウェブとの間の素材結合及びウェブと支持体層との間の素材結合を実現する。基底面とウェブと支持構造との間の素材結合は、活性物質から連続した支持体層への電子及びイオンの簡単な伝導を実現する。特に、ウェブは支持体層の基底面に対して垂直に延びているので、ウェブ又はウェブ面からやはり垂直に延びている支持構造は、基底面も延在している方向と実質的に同じ方向に延びている。しかしながら支持構造は有利にはウェブよりも小さい構造で実施されているので、支持構造がウェブ面に対してほぼ垂直、有利にはウェブから $\pm 70^\circ$ 、 $\pm 45^\circ$ 又は $\pm 30^\circ$ の角度範囲内で延びていれば十分である。また有利にはウェブは相互に平行である。ウェブの配向角度にばらつきがあっても良い。ウェブを一方では支持体層に実質的に垂直に設けることができるが、しかしながら、支持体層に対して斜めに、例えば基底面の垂線に対して $\pm 45^\circ$ 又は $\pm 30^\circ$ の角度範囲内で延ばすこともできる。ウェブ及び支持構造の角度配向は広範な範囲で推移しても良いが、有利には全てのウェブが相互に平行であり、これによってリチウム電池内の比表面積の分布は自動的に均一になる。

20

【0014】

同じことが支持構造の分布にも当てはまる。隣接するウェブの支持構造は相互に対向して配置されているが、それら隣接するウェブの支持構造の端面間の狭い中間空間を実現するために相互に直接的には接続されていない。用途に応じてこの中間空間を反応生成物の供給又は排出に使用することができるか、又は、活性物質の比表面積の改善された分布もしくは均一な分布を実現するために反応生成物の搬送にも使用することができる。

30

【0015】

更に支持体層は電子の誘導にも使用され、また、リチウム電池のカソード端子を形成する電気的なコンタクトを含んでいる。支持体層は全てのウェブと接続されており、また更には電子に対して伝導性であるので、この電気的なコンタクトは支持体層の縁部領域にのみ設けられていれば良い。特に、電気的なコンタクトを連続した支持体層の端面に直接的に取り付けることができ、この端面に対して基底面は実質的に垂直に延びている。このようにして、カソード端子を実質的にリチウム電池の最後の製造ステップとして取り付けることができる。

40

【0016】

別の実施の形態では、隣接するウェブ間に導体エレメントが設けられており、これによりカソード構造の伝導性が改善され、また支持体材料の導電率が支援される。特に、隣接するウェブ間に金属ストライプを設けることができ、この金属ストライプは、電流誘導を改善するために導電性の支持体材料よりも高い比導電率を有する。金属ストライプを基底面上にプリントすることができる。相応の製造方法では、先ず金属ストライプが基底面上にプリントされ、後続のステップにおいてウェブ並びに支持構造が設けられる。金属ストライプをあらゆる任意の導電性の材料、特に金属(とりわけ銅又はアルミニウム)、合金又は他の導電性の材料から形成することができ、そのような材料は焼結プロセス及びその

50

温度による影響を受けない。このようにして、導電性且つイオン伝導性の支持体材料、いわゆるハイブリッド導体材料は若干低い導電率を有することも考えられるが、ウェブ間の電氣的な接続エレメントは電流誘導を改善する。ウェブ間の電氣的な接続エレメントを直接的に、カソード端子を形成する電氣的なコンタクトと接続させることができる。一般的に、リチウム電池のカソード端子の少なくとも一部は連続したストライプとして設けられており、このストライプはリチウム電池又は支持体層のエッジ又は縁部に延在してる。

【0017】

リチウム電池の有利な実施の形態によれば、ウェブ及び支持体層は支持体材料の凍結鋳込み成形された構造として形成されている。特に、本出願人のドイツ特許明細書（内部番号R.330646）に、記載されている構造及び製造方法がこれに適している。

10

【0018】

ウェブ面から離れる方向に延びている支持構造は有利には析出によって形成されたマイクロ構造又はナノ構造、特にナノワイヤであり、それらは支持体材料から構成されている。支持構造は有利には熱水式又は気相により合成された構造であり、この構造はウェブ面上に成長する。ウェブによって覆われていない場合には、支持構造は基底面上にも設けられている。支持構造を特に、織物、特にフリース構造又はフェルト構造もしくは他の方向付けられていない糸を形成する何重にも曲げられた繊維から形成することができる。例えば何重にも絡み合った、支持構造のマイクロ構造とは異なり、ウェブは有利には相互に平行な平面に延在している。連続した支持体層は同様に有利には一つの平面に沿って延在している。最後に、支持構造はナノワイヤだけでなく、ナノチューブも含むことができる。

20

【0019】

支持構造及びウェブの材料は、リチウムイオン及び電子を伝導する、ハイブリッド導体材料の形態の材料である。支持体材料は、リチウムに対して最大で2.9V又は最大で2Vの電極電位を有している。特に、リチウムチタン酸化物又は $Li_{4-x}Mg_xTi_5O_{12}$ （但し $0 < x < 2$ 又は $0 < x < 1$ ）もしくは、 $Li_{4-x}Mg_xTi_{5-y}(Nb, Ta)_yO_{12}$ （但し $0 < x < 2$ 又は $0 < x < 1$ 且つ $0 < y < 0.1$ 又は $0 < y < 0.05$ ）が適している。択一的に、 $Li_{2-x}Mg_xTi_{3-y}(Nb, Ta)_yO_7$ （但し $0 < x < 1$ 又は $0 < x < 0.5$ 且つ $0 < y < 0.03$ ）を使用することができる。活性物質は硫黄又は硫黄粒子で良い。更には、リチウムと酸素の反応を支援するための触媒物質を活性物質として使用することができ、特に MnO_2 又はナノクリスタル MnO を使用することができる。

30

【0020】

本発明によるリチウム電池は更に有利には、絶縁性でリチウムイオン伝導性の材料から成る固体電解質構造を含んでいる。この固体電解質構造は支持体層の下層を形成しているので、この支持体層は固体電解質構造上に直接的に配置されている。ウェブが延びている基底面は、固体電解質構造上に直接的に配置されている支持体層表面の反対側にある。連続した固体電解質構造を使用することによって、導電性且つイオン伝導性の支持体材料が別の下層から分離され、これによって特に電氣的な短絡が回避されるが、しかしながらそれと同時にリチウムイオンの移動が実現される。固体電解質構造のための材料として気密性且つ水密性の材料が適している。ガーネットセラミック、例えば $LiSiCON$ タイプの $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ セラミック、例えば $Li_{1+x+y}Al_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ （但し $0 < x < 1$ 且つ $0 < y < 1$ ）が適している。リチウムイオン伝導性の固体電解質材料は、DE 102007030604又はEP 1926164に記載されているように使用される。

40

【0021】

リチウム電池は更にアノード構造を含んでおり、このアノード構造の上には固体電解質構造が配置されている。アノード構造は元素リチウムを含んでおり、固体電解質構造によって導電性のカソード構造から分離されている。アノード構造には、有利には別の電氣的なコンタクトが設けられており、この電氣的なコンタクトはリチウム電池のアノード端子を形成する。リチウム電池のアノード端子を形成するこの電氣的なコンタクトを例えば、アノード構造の端面においてこのアノード構造に接続することができる。アノード構造は差し当たり固体電解質構造によって活性物質から電氣的に分離されており、またアノード

50

構造をカソード構造に基づき空間的にこのカソード構造から分離することができる。従って、アノード構造（元素リチウムを有する）- 固体電解質構造（リチウムイオン伝導性、絶縁性）- カソード構造（電子伝導性/イオン伝導性）- 活性物質（リチウムと酸素の反応を支援するための硫黄又は触媒物質）から成る積層体が生じる。

【0022】

アノード構造はこの構造順序又は積層体の外点を表すので、一連の層構造をアノード構造の両面について相互に鏡面对称的に繰り返すことができる。従って、特にアノード構造は二つの面を含んでおり、それらの面上にはそれぞれ先ず本発明による固体電解質構造が配置されており、この固体電解質構造の上にはやはりそれぞれ上述のようなカソード構造が設けられている。従ってアノード構造の両面が使用され、これによって製造プロセスをより効率的なものにすることができ、また、複数の本発明によるリチウム電池から構成されている蓄電池のより高い比表面積が生じる。

【0023】

アノード構造は最も簡単な場合には、元素リチウムから成る連続したプレート又は層であることが考えられる。しかしながら有利には、高い比導電率を有する層、例えば銅又はアルミニウム、一般的には金属又は合金から成る層によってアノード構造における電子誘導が支援される。銅層をアノード構造内に延在させることができ、それにより銅層はアノード構造を二つのパーツに分割するので、それら二つのパーツの間には銅層が配置されている。この代わりに、又はこれと組み合わせで、導電性の層をアノード構造の表面上に設けることができる。即ち、固体電解質構造とアノード構造との間に導電性の層を設けることができる。この場合、この導電性の層は連続したものではなく、リチウムが充填された空隙によって中断されているので、リチウムイオンは固体電解質構造へと移動することができる。固体電解質構造とアノード構造との間に導電性の層が設けられている場合には、この層は有利には格子状のものであり、例えば金属層被覆面の印刷された構造などの形態である。導電性の層はリチウムよりも高い比導電率を有する材料、特に金属又は合金、例えばアルミニウム又は銅から形成されている。アノード構造内又はアノード構造と固体電解質構造との間の導電性の層を、導電性の材料（一般的には金属又は合金、特にアルミニウム又は銅）から成る焼結された層から形成することもできる。導電性の層は一貫して導電性であるが、特に、この導電性の層が固体電解質構造とアノード構造との間に設けられている場合には、リチウムが充填されている空隙によって中断されている。

【0024】

本発明の別の実施の形態では、アノード構造が発泡固体、例えば発泡金属又はリチウム金属が混合されている合金から成る発泡体によって形成されている。発泡固体は、一方では電気的な誘導を実現し、他方ではリチウムの固体電解質構造との直接的な接触を実現するので、リチウムイオンは固体電解質構造を通して移動することができる。更には、接着剤が使用されることによって、有利にはリチウム電池の成分を含むプラスチックフレーム又はポリマーフレームを使用して、アノードを直接的に固体電解質構造に取り付けることができる。接着剤は有利には電子及びリチウムに対して伝導性であり、また特に、電子の伝導及びリチウムイオンの伝導を支援する添加物を含むことができる。

【0025】

支持体材料は電子に対しても伝導性であり、またリチウムイオンに対しても伝導性であり、さらに有利にはリチウムに対して最大で2.9V又は最大で2Vの電極電位を有している。支持体材料として特にリチウムチタン酸化物が適しており、この場合、リチウムの一部をマグネシウムに置換することができ、チタンの一部をニオブ又はタンタルによって置換することができるか、又は、ニオブ及びタンタルによって置換することができる。

【0026】

リチウム電池がリチウム硫黄電池として実施されている場合には、活性物質として特に粒子の形状の硫黄が適している。リチウム硫黄電池の場合には、活性物質はリチウムと酸素の電気化学反応を支援する触媒物質であり、特に -MnO_2 である。触媒物質は有利にはナノクリスタルであるか、粒子又は粉末として存在しており、また支持面状に分布し

10

20

30

40

50

ている。

【0027】

固体電解質構造は、リチウムイオン伝導性且つ絶縁性である材料から形成されている。材料として特にガラスセラミック、リチウムベースの燐酸塩ガラス又は別の固体電解質が適している。固体電解質構造のための材料として、特にリチウム - 硫酸塩 - 蛍光体 - 硫酸塩 - ガラスセラミック、特に $(n) Li_2S \cdot (1 - n) P_2S_5$ (但し $n = 50 \dots 90, 60 \dots 80, 65 \dots 75$ 又は約70) が適している。

【0028】

カソード端子及びアノード端子を形成する電氣的なコンタクトのための材料として、特に金属又は合金、とりわけ銅又はアルミニウムが適しており、それらの材料はストライプとして処理されている。

10

【0029】

更に本発明によれば、複数の本発明によるリチウム電池を含んでいる、リチウム蓄電池が提供される。リチウム蓄電池は更に、積層体の形態で複数の本発明によるリチウム電池が配置されている保持部を含んでいる。保持部は機械的な固定のためにのみ設けられているのではなく、複数のリチウム電池を相互に接続させるための電氣的なコンタクトも含んでいる。特に簡単な実施の形態では、保持部の電氣的なコンタクトが有利には差込コンタクトを含んでいるので、リチウムイオン電池の電氣的なコンタクト、即ち、カソード端子及びアノード端子を差込接続部によって保持部の電氣的なコンタクトと接続することができ、その結果、リチウム電池は保持部に差し込まれており、それによって機械的にも電氣的にも接続されている。有利には、リチウムイオン電池には、カソード端子及びアノード端子を形成する層状の電極が設けられている。その種のカソード端子は例えば、固体電解質構造の表面において固体電解質構造の縁部領域内に延在している。この縁部領域においては固体電解質構造がカソード構造を支持していない。特に、カソード端子は、縁部区間に続くカソード構造に直接的に接続されており、またカソード構造の端面又は終端面と直接的に接続されている。別の実施の形態では、カソード端子がフレームエレメント上に配置されており、このフレームエレメント内にはアノード構造が延在している。フレーム構造自体は導電性ではないので、カソード端子はカソード構造の外表面又は端面とのみ電氣的に接触している。有利には、カソード端子はストライプとしてリチウム電池の縁部区間に延在しており、カソード端子も同様にストライプとしてリチウム電池の縁部区間に延在しているが、リチウム電池の反対側に延在している。アノード構造が、リチウム層を2ピースに分割し、且つそれらのピースの間に設けられる導電層を含む場合には、この導電層はアノード構造を超えてフレームエレメントを通して延在することができ、またフレーム構造の縁部区間においてこのフレーム構造から突出することができ、例えば、フレーム構造の縁部における切欠を介して突出することができる。そのようにして露出されたアノード端子はストライプの形態でリチウム電池の延在面に平行に延在しているが(カソード端子もこの延在面に平行に延在している)、カソード端子及びアノード端子はリチウム電池の反対側の面、又は一般的にはリチウム電池の異なる面に配置されている。これによって、電池積層体を差込接続部によって非常に簡単に形成することができる。

20

30

【0030】

全てのリチウム電池を相互に接続する保持部を備えているリチウム蓄電池の代わりに、各リチウム電池のためのコンタクトを有しているが、各リチウム電池に関して独立しており、種々のリチウム電池のコンタクトは相互に接続されていない保持部を設けることもできる。更には積層体の配置構成によって、各面上に保持部内の連続したコンタクトが使用されるか(並列回路)、又は、交互に中断されたコンタクトが使用され、電池が逆並列で保持部内に配置される(即ち一つの側にアノード端子とカソード端子が交互に配置される)ことによって、電池の直列回路又は並列回路を簡単なやり方で表すことができる。本発明によるリチウム蓄電池の詳細な実施の形態は図面に示されている。

40

【0031】

更に本発明によればリチウム電池の製造方法が提供される。この方法では、上述のよう

50

に、カソード構造が支持体材料の凍結鋳込み成形によって形成され、この支持体材料は本発明によるリチウム電池のカソード構造を表すためにも使用され、また凍結鋳込み成形によって連続する支持体層が形成され、この支持体層はその基底面から延びる複数のウェブを形成する。有利には、連続した支持体層及びウェブは同一の凍結ステップにおいて形成されるが、しかしながら択一的には、先ず連続した支持体層を形成し、その支持体層の上に凍結鋳込み成形によってウェブを素材結合により被着させることもできる。更に本発明によれば、ウェブの形成後に支持構造が、マイクロ構造又はナノ構造の形態の支持体材料、有利にはナノワイヤとしての支持体材料の析出によって形成され、これによって非常に高い比表面積が達成される。支持構造がウェブに配置された後に、活性物質が支持面上に配置され、この支持面は支持構造によって形成される。使用される材料及び構造は、上述

10

【0032】

特に本方法では、上記においてリチウム電池に基づき定義したような固体電解質構造が形成される。固体電解質構造はカソード構造を形成するための基礎として使用されるので、先ず固体電解質構造が形成され、その上に支持体層及びウェブが被着される。直接的な被着は、支持体層と固体電解質構造との間の直接的な接触と見なされ、また同様にリチウムイオン伝導性である接着層を用いる接続と見なされる。

【0033】

固体電解質構造上には凍結鋳込み成形によってカソード構造が被着される。固体電解質構造は鋳型又は注型ベースとして使用される。

20

【0034】

上記において本発明によるリチウム電池に基づき、又は上記においてリチウム蓄電池に基づき説明したアノード構造を種々のやり方で形成することができる。先ず、電極層が形成され、この電極層が二つのリチウム層の間に配置され、それに続いてリチウム層と一緒に押圧されるか、簡単なやり方でそれらのリチウム層の間に位置する電極層と結合され、これによって電極層に電流誘導部が設けられる。更に電極層に、アノードコンタクトとして使用されるコンタクトを設けることができる。択一的に、リチウムが混合されている発泡金属が使用され、この際に、金属（例えばアルミニウム又は銅）が発泡され、有利にはリチウム又はリチウム粒子と共に発泡され、その結果、金属内のリチウムが発泡中に分散

30

【0035】

アノード構造を製造するための上述の構成はいずれも、アノードが先ず固体電解質構造とは別個に形成され、それに続いて固体電解質構造が有利にはアノード層の両面に配置されることを前提としている。この配置構成を、固体電解質構造にアノード層を（有利には接着剤によって）接着させることによって実施させることができる。更に、（一つ又は複数の）固体電解質構造の電極層への固定にフレームの配置も付随することが考えられ、この場合、フレーム内にはアノード構造が配置され、それに続いてフレーム、アノード構造が固体電解質構造に接着される。更にフレームの配置及び接着にはアノード構造への電気的なコンタクトの被着も付随することが考えられる。更に、フレームの配置に伴い、固体電解質構造上に設けられているカソード構造とのカソードコンタクトも製造することができる。フレームの外縁は保持構造を形成し、この保持構造上には電気的なカソードコンタクトが配置される。有利には、固体電解質構造がアノード層に固定される前に、固体電解質構造には既に、その上に被着されるカソード構造が設けられ、特にカソード構造内には既に活性物質が設けられている。

40

【0036】

更に、二つの固体電解質構造（有利には既にカソード構造及び活性物質が設けられている）を相互に配置し、それらの固体電解質構造の間にリチウムが注入される中間空間を形成することができる。注入されたりチウムはアノード構造を形成する。択一的に、先ず、

50

カソード構造を有していない固体電解質構造を相互に配置することができ、それに続いてリチウムを中間空間に注入することができ、その後、カソード構造がそれぞれの固体電解質構造上に被着される。リチウムを中間空間に電気化学的にポンピングすることによって、又は、リチウムを中間空間に流し込むことによって、リチウムを二つの固体電解質構造の間の中間空間に注入することができる。有利には、固体電解質構造が先ずフレーム構造によって一緒に保持され、このフレーム構造の内部には中間空間が延在している。固体電解質構造がプラスチックフレームによって固定された後に、リチウムが中間空間に注入され、特にリチウムがフレームの側方の開口部に流し込まれ、続いて開口部が閉鎖される。中間空間へのリチウムの注入によって生じる負荷からカソード構造を保護するために、カソード構造は有利には、中間空間へのリチウムの注入後に形成されるか、又は固体電解質構造上に被着される。

10

【0037】

フレームとして、セラミックフレーム又はプラスチックフレームを使用することができる。プラスチックフレームを使用する場合、固体電解質構造／カソード構造をフレームと接続させることができ、この場合、固定のためにガラスはんだ又はプラスチックはんだ又は接着剤が使用される。ガラスはんだが使用される場合、焼結プロセスをフレーム内への固体電解質構造／カソード構造の配置前又は配置後に実施することができる。特にガラスはんだが使用される場合、特に、ガラスはんだが焼結プロセスの温度を（僅かに）下回るガラス転移温度を有している場合には、フレームを固体電解質構造／カソード構造の焼結プロセス中にこの構造と接続することができる。ウェブは更に有利には支持構造と一緒に焼結され、特にそれらが同一の材料からワンピースで形成されている場合には一緒に焼結される。

20

【0038】

プラスチックフレームを使用する場合には、このプラスチックフレームはカソード構造の焼結後にこのカソード構造と接続され、有利には接着剤又は接着はんだを用いて接続される。

【0039】

更に本発明は、先ず本発明によるリチウム電池を製造するための本発明による方法が実施される、リチウム蓄電池の製造方法によって実現される。リチウム電池には電気的なコンタクトが設けられ、特に支持体層の側縁に設けられる。コンタクトはカソード電極又はカソードのための電気的なコンタクト並びにアノードのための電気的なコンタクトを含む。アノード及びカソードのために、通常の場合支持体層の異なる面、特に対向する面が使用される。特に有利には、カソードコンタクト及びアノードコンタクトがプラスチックフレームに配置され、このプラスチックフレームは既に固体電解質構造に固定されている。本発明によれば、リチウム電池は積層体の形態で蓄電池の保持部に差し込まれ、これによって保持部の電気的なコンタクトがアノードコンタクト又はカソードコンタクトと電気的に接続される。形成された電気的な接続部は更に機械的な接続部、有利には、例えば蓄電池の保持部によって形成することができるバネコンタクトを用いる機械的な接続部を含む。これによって、リチウム電池を簡単なやり方で差込により積層化することができ、またそれと同時に、バネコンタクトによる機械的な接続部は積層体のリチウム電池の安定した機械的な配置構成も形成する。

30

40

【0040】

固体電解質構造並びに支持体層及びカソードコンタクトのウェブを連続的なコーティング法によって重ねて設けることができる。特に、ストリップキャスト法、コーティング法（この場合、特に支持体層及びウェブが事前に製造され硬化された固体電解質構造上に被着される）又は印刷技術が適している。この場合、固体電解質構造が平坦な層として設けられており、また連続した支持体層も平坦な層として設けられ、支持体層は固体電解質構造に平行にこの固体電解質構造上に延在している。固体電解質構造及び支持体層又は支持体層の上に延びるウェブを成形可能な状態で相互に配置し、続いて乾燥プロセス及び／又は共通の燃焼プロセスによってカソード構造及び固体電解質構造が形成される。こ

50

の場合、先ず固体電解質構造を形成し、この固体電解質構造上に支持体層を被着することができるか、又は、先ず支持体層を形成し、この支持体層上に固体電解質構造を被着することができる。後者の場合には、ウェブは支持体層を設けた後に形成される。上記の方法は特に、固体電解質構造及び／又は支持体層が前駆物質として相互に配置され（又は個別に設けられ）、それに続いて、乾燥プロセス又は燃焼プロセスによって、最終的に乾燥した支持体層、ウェブ及び／又は固体電解質構造が設けられる。

【0041】

フレームに対しては非導電性の材料が使用される。プラスチックフレームの代わりに、リチウムイオンに対しても電子に対しても伝導性ではないセラミックフレームを使用することもでき、この場合には先ず、セラミックフレームが設けられ、支持体層、ウェブ又は固体電解質構造がこのセラミックフレーム内に配置されるか、又は、セラミックフレームを前駆物質として（有利には同様に前駆物質としての）固体電解質構造及び支持体層と共に成形することができ、続いて共通の燃焼プロセスによって支持体材料、フレームのセラミック材料及び最終的な固体電解質構造が形成される。フレーム及び固体電解質構造を焼結プロセスによって相互に結合させることができ、この焼結プロセスにおいてウェブも焼結される。セラミック材料は、例えば ZrO_2 / ガラス又は Al_2O_3 / ガラスから成る混合物が使用されることによって、支持体材料又は固体電解質構造の燃焼温度に対応する焼結温度を有している。これはプラスチックフレームとは異なり、単一の共通の燃焼プロセス（Co-Firing）が焼結ステップとして支持体層の前駆体から、また必要に応じてウェブ、固体電解質構造及びフレームの前駆体から、本発明によるリチウム電池の大部分を形成するという利点を有している。活性物質、特に硫黄は有利には燃焼プロセス後に設けられ、このことは場合によっては支持構造にも当てはまる。何故ならば、この支持構造はその精密な構造によって場合によっては燃焼プロセスによって負荷が掛けられるからである。更に、アノードの元素リチウムが焼結後に本発明による構造内に配置される。

【図面の簡単な説明】

【0042】

【図1】本発明によるリチウム電池の基本構造を示す。

【図2a】本発明によるリチウム電池の一つの実施の形態の断面図を示す。

【図2b】図2aに示したリチウム電池の平面図を示す。

【図3】本発明によるリチウム電池の両面構造の実施の形態の横断面図を示す。

【図4】本発明による電池を複数備えている、本発明によるリチウム蓄電池の一つの実施の形態を示す。

【図5a】本発明によるリチウム蓄電池の電氣的なコンタクトの実施の形態の変形形態を示す。

【図5b】本発明によるリチウム蓄電池の電氣的なコンタクトの実施の形態の変形形態を示す。

【図5c】本発明によるリチウム蓄電池の電氣的なコンタクトの実施の形態の変形形態を示す。

【発明を実施するための形態】

【0043】

図1は、本発明によるリチウム電池の断面図を示す。この図1を、基礎を成す構造に基づいてリチウム電池の幾つかの重要な特徴を説明するために使用する。図1のリチウム電池は、支持体層12と複数のウェブ14とを備えているカソード構造10を含んでいる。カソード構造10は更に支持構造16を含んでおり、この支持構造16は単にシンボリックに表されており、また特にナノワイヤによって形成される。ナノ構造16上には活性物質18が設けられている。活性物質は単にシンボリックに表されており、細かい粒子の形態で支持構造16の表面全体に配置されている。ウェブ14はウェブ面14'を有しており、それらのウェブ面14'から支持構造16が延びている。ウェブ14自体は基底面12'から離れる方向に延びており、この基底面12'は連続した支持体層12の表面によって形成される。連続した支持体層12のウェブ側とは反対側には固体電解質構造20が

設けられている。固体電解質構造の支持体層側とは反対側において、固体電解質構造 2 0 にはリチウムを含むアノード構造 3 0 が続いている。アノード構造 3 0、固体電解質構造 2 0 並びに連続した支持体層 1 2 は相互に平行な平坦な層として設けられている。アノード構造 3 0 はリチウムイオンを供給し、このリチウムイオンは固体電解質構造 2 0 を通リカソード構造 1 0 に到達することができ、またその逆も考えられる。固体電解質構造 2 0 は更に電氣的な絶縁体である。

【 0 0 4 4 】

この固体電解質構造 2 0 とは異なり、カソード構造 1 0、特に連続した支持体層 1 2、ウェブ 1 4 及び支持構造 1 6 はリチウムイオン伝導性材料から成るものであり、この材料は導電性でもある。固体電解質構造 2 0 はアノード構造 3 0 をカソード構造 1 0 から電氣的に分離しているが、しかしながら電池の放電及び充電のためのイオン移動を実現する。図 1 に示されている電池はアノード構造から出発して一方の側にのみカソード構造が示されているが、しかしながら、アノード構造の図示されている電解質構造とは反対側に別の固体電解質構造を接続し、その別の固体電解質構造の上に別のカソード構造を接続し、アノード構造 3 0 に関して鏡面对称的な配置構成を生じさせることができる。

【 0 0 4 5 】

図 2 a には、両面構造がシンボリックに示されている。図 2 a の電池はアノード構造 1 3 0 を含んでおり、このアノード構造 1 3 0 内には伝導性を支援するための電極層 1 3 2 が延在している。電極構造 1 3 2 はアノード構造のリチウムによって固体電解質構造 1 2 0 から分離されている。両面にある固体電解質構造 1 2 0 にはそれぞれ一つのカソード構造 1 1 0 が接続されており、このカソード構造 1 1 0 は連続した層 1 1 2、ウェブ 1 1 4 及び支持構造 1 1 6 を含んでいる。支持構造 1 1 6 上に設けられている活性物質は、図面を見易くするために図 2 a には示していない。対向している二つの固体電解質構造 1 2 0 (従って、対向しているカソード構造 1 1 0 も) アノード構造 1 3 0 のみによって相互に分離されているのではなく、フレーム構造 1 4 0 によっても相互に分離されている。

【 0 0 4 6 】

図 2 a の実施の形態においてはフレーム構造 1 4 0 が 2 ピースで実施されており、一方のピースはアノード 1 3 0 の電極構造 1 3 2 を支持しており、また他方のピースはカソードの電極構造 1 5 0 を支持している。アノードの電極構造 1 3 2 もカソードの電極構造 1 5 0 も導電性の材料、特に金属又は合金から形成されており、とりわけ銅又はアルミニウムから形成されている。電極構造 1 5 0 は一方ではフレーム 1 4 0 の表面上に延在しており、他方ではカソード構造 1 1 0 の端面に延在しており、これによってフレーム 1 4 0 とカソード構造 1 1 0 の電氣的に接触接続される。電極 1 3 2 及び電極 1 5 0 はそれぞれ、リチウム電池の延在面に沿って延在してる区間を形成しているので、それにより簡単な接触接続が実現される。アノードの電極構造 1 3 2 を保持するためにフレーム 1 4 0 は 2 ピースで実施されており、一方のピースは上側のカソード構造 / 固体電解質構造に対応付けられており、他方のピースは下側のカソード構造 / 固体電解質構造に対応付けられている。これによって、アノードの電極構造 1 3 2 を簡単なやり方で二つのフレームピースの間に挿入することができるか、又は、これによって電極構造を真っ直ぐに延在させ、且つ 2 ピースのリチウムアノード構造から突出させることができる。製造の際には、ウェブ及び支持体層の焼結プロセス (この焼結プロセスの間にセラミックフレームを固体電解質と接続することができる) 後にアノード構造が配置される。

【 0 0 4 7 】

アノード構造に対して垂直な方向からアノードの電極構造 1 3 2 の表面にアクセスできるようにするために、フレームの一方のピースには、少なくともアノードの電極構造 1 3 2 が引き出される側において、フレームの他方のピースよりも狭い縁部が設けられている。ここでは図示していない代替的な実施の形態では、アノードの電極構造 1 3 2 について対称的なフレームが設けられており、この場合には電極構造 1 3 2 の端面において接触接続が行われる。端面における例示的な接触接続個所には図 2 a において参照番号 1 3 2 ' が付されている。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 8 】

図 2 a の実施の形態は、更に例示的な電氣的なブリッジ構造 1 1 4 ' を含んでおり、このブリッジ構造 1 1 4 ' は導体エレメント又は金属ストライプの形態でカソード構造 1 1 0 のウェブ間に設けられており、また、伝導性の高い材料、例えば銅又はアルミニウムから形成されている。それらのブリッジ構造はウェブ 1 1 4 間の電氣的な接続を支援し、従って、カソード構造の支持体材料によって設定される導電率を高める。電氣的なブリッジ構造を特に、ウェブ 1 1 4 間に位置する支持体層の基底面の部分に設けられている金属ストライプによって形成することができる。金属ストライプ 1 1 4 ' はオプションに過ぎず、従ってハッチングされて表されている。支持体材料は確かにハイブリッド導体であるが、即ちイオンも電子も伝導させるが、しかしながら例えば銅又は他の金属のような高い比導電率を有していないので、支持体材料の導電率の支援が必要になる可能性がある。有利には金属ストライプ 1 1 4 ' は、例えば支持体層上の導体路構造を用いて、電極構造 1 5 0 と接続されている。

10

【 0 0 4 9 】

図 2 b は、図 2 a に示したリチウム電池の平面図を示す。ウェブ 1 1 4 が相互に平行に延在しており、電池からは差し当たり狭い縁部区間 1 4 2 が突出しており、これは図 2 a にも図示されている。縁部区間 1 4 2 にはアノードの電極構造 1 3 2 の表面が続いている。反対側においてはカソードの電極構造 1 5 0 が接続されている。それら二つの電極構造は導体面、例えば金属層又は合金層の面、例えば銅又はアルミニウムから成る面として、特に銅被覆面として設けられている。

20

【 0 0 5 0 】

図 3 は本発明の別の実施の形態を示し、この実施の形態は本発明による方法を説明するためにも使用される。図 3 のリチウム電池は鏡面对称に構成されている二つのカソード構造 2 1 0 を含んでおり、それらのカソード構造 2 1 0 はそれぞれ連続した層 2 1 2 並びにウェブ 2 1 4 を含んでいる。ウェブ 2 1 4 はそれぞれ支持体層 2 1 2 から外方に向かって延びている。カソード構造 2 1 0 はそれぞれ固体電解質構造 2 2 0 上に設けられており、それらの固体電解質構造 2 2 0 もまたアノード構造 2 3 0 上に設けられている。アノード構造 2 3 0 の側方にはフレーム 2 4 0 が設けられており、このフレーム 2 4 0 の内側にアノード構造が設けられている。フレーム 2 4 0 上には別のフレーム構造 2 6 0 が配置されており、この別のフレーム構造 2 6 0 はリチウム電池のカソードコンタクトが設けられていない側に設けられている。フレーム 2 6 0 は固体電解質構造並びにカソード構造 2 1 0 の側方に延在しており、またリチウム電池の延在面に対して垂直な方向に突出している。リチウム電池の一方の側にはフレーム 2 6 0 ' の一部の上に延在しているカソードコンタクト 2 5 0 が設けられている。フレーム 2 6 0 ' は固体電解質構造の側方にのみ設けられており、カソード構造 2 1 0 の側方には設けられていない。カソードコンタクト 2 5 0 はフレーム 2 6 0 ' の上、並びに連続した支持体層 2 1 2 の側方、また（オプションとして）部分的に基底面の縁部区間の上に延在している。カソードコンタクト 2 5 0 の上には別のフレームエレメント 2 6 0 '' が配置されており、この別のフレームエレメント 2 6 0 '' はカソード構造の側方及びこのカソード構造を超えて延びており、また、対向するフレーム構造 2 6 0 と同じ高さで終端している。フレームエレメント 2 6 0 '' はカソードコンタクト 2 5 0 の表面全体には延在しておらず、従ってカソードコンタクト 2 5 0 の外側の縁部は残されており、外部からはその縁部の表面に容易に接触することができる。

30

40

【 0 0 5 1 】

図 3 に示されている実施の形態を製造するために、先ず固体電解質構造 2 2 0 が支持体バンド上に設けられ（図示せず）、この支持体バンドは後に製造の範囲で除去される。続いて、支持体バンド上にフレーム 2 6 0 が配置され、そのフレーム 2 6 0 の内側には固体電解質構造が存在している。固体電解質構造及びフレームエレメント 2 6 0 は同じ高さで終端している。更に、支持体層、ウェブ及び支持構造が例えば凍結鋳込み成形によって固体電解質構造 2 2 0 上に配置される。（有利にはセラミックから形成される）フレームをウェブ及び支持体層の形成後に固体電解質の上に配置することもできるが、しかしながら

50

ウェブ及び支持体層が配置及び製造される前に、フレームを前もって固体電解質と接続することもできる。続いて、例えばメタライジング部が被着されることによって、カソードコンタクト２５０が配置される。

【００５２】

フレーム２６０''はカソード構造の側方においてこのカソード構造の周囲に配置され、またカソード構造よりも上方に突出している。続いて支持体バンドが除去され、その結果支持体層の下面が露出される。支持体バンドの除去後に、凍結鋳込み成形によって形成されたモールド部を固結するために焼結ステップが実施される。焼結ステップは有利には凍結鋳込み成形ステップの直後に実施される。焼結後にアノード構造２３０が設けられる。10
まず、アノード構造の周囲に延在しているフレーム２６０がフレーム２６０'の下面に（例えば接着によって）固定される。続いて、フレーム２６０'の内側にアノード構造が配置され、この際に二つの択一的な方法が考えられる。

【００５３】

第１の方法によれば、２ピースのリチウム層によってアノード構造が形成され、それら二つのピースの間には（特に銅から成る）金属層が延在している。金属層は側方において２ピースのリチウム層から突出している。これによって、２ピースのフレーム２４０の第１のピースを介してリチウム電池のフレーム２６０'と接続される外側の縁部が形成される。固体電解質構造及び所属のフレームパーツを含めてカソード構造が上述のようにして更に配置され、アノード構造の反対側においても同様の配置が行われる。二つのリチウム層の間に位置する、銅から成る電極層は平面Ａに沿って延びている。アノード構造の電極層は側方においてこのアノード構造から延びているので、フレームエレメント２４０は、20
電極層の厚みを合わせたアノード層の厚みに対応する厚みを有している。したがってフレーム２４０は一方では、それぞれの固体電解質構造２２０に接しているアノード構造の面で終端しており、また他方では、（アノード構造の厚みに比べて）低減された厚みに基づいて高所部分が残されており、この高所部分においてはアノードの電極がフレームを通して延びることができ、それによってフレーム２４０の端面には電極端面が設けられ、この電極端面は外部からの接触接続を実現する。更には、フレーム区間２６０はカソード構造２１０の側方における機械的な保持を実現し、特にカソードのコンタクト部２５０のための機械的な保持も実現する。

【００５４】

別の可能性では、まず、固体電解質構造２２０、フレーム２６０'、２６０''、カソード構造及びカソードのコンタクト部２５０が上述のように形成される。既に設けられている二つの固体電解質構造（即ち、既にカソード構造及びフレーム２６０'、２６０''を支持している）から出発して、それらの固体電解質構造は固体電解質構造のそれぞれの下面（即ちカソード構造とは反対側の面）を用いて、フレームエレメントとして使用されるスペーサを介して合わせられる。このフレームエレメントを例えばガラスはんだによって固定することができる。フレームエレメント２６０及び固体電解質構造の下面によって中間空間が形成され、この中間空間内にリチウム材料が挿入される。フレーム２４０は例えば側方開口部を有しており、この側方開口部を介してリチウムを供給することができる。30
択一的に電気化学的なポンプによってリチウムを挿入することができるが、しかしながらこの場合有利には、少なくとも活性物質が支持構造上には設けられておらず、必要に応じてウェブ上に支持構造も未だ設けられていない。（例えば液体リチウムの充填による）充填後には開口部が閉鎖される。（セラミックから成る）フレーム２６０がガラスはんだで固定される場合には、燃焼プロセスによって、アノード構造を包囲しているフレーム２４０をガラスはんだの少なくとも部分的な溶融によってそれぞれの固体電解質２２０と接続させることができる。その後、リチウムが電気化学的なポンプによって、又は中間空間への流し込みによって、二つの固体電解質構造２２０の間に挿入される。40

【００５５】

いずれの方法も、活性物質２７０をカソード構造、特にウェブ２１４の支持構造上、並びにウェブが形成されていない基底面の部分にも挿入するステップを備えている。50

【 0 0 5 6 】

図 1 から図 4 の全ての図面において、形状及び大きさの比率のいずれも正確には示していない。特にウェブは図示されているものよりも遥かに細いものであり、例えば、相互に数 μm から数 mm の間隔で設けられており、また、実質的に一定の厚さを有している。別の実現形態では、ウェブの断面が基底面に向かって先細りされているが、しかしながらまた基底面から離れる方向に先細りされているウェブも考えられる。更には、支持構造はシンボリックにしか示されておらず、ウェブに相対的な支持構造の配向及び支持構造相互の配向は単に平行であるだけではなく、特にウェブがナノワイヤから成るフェルト又はフリースである場合には、任意の湾曲部を設けることができる。

【 0 0 5 7 】

図 4 には、複数のリチウム電池を含んでいる、本発明による蓄電池が断面図で示されている。蓄電池は、アノードリード 380 及びカソードリード 382 並びに保持エレメント 380'、380''、382'、382'' を含んでおり、これらを用いて個々の電池の機械的及び電氣的なコンタクトが形成される。個々の電池は 2 ピースで形成されている。即ち、個々の電池はカソード構造 310 と、それらのカソード構造 310 間に位置しているアノード構造 330 とから形成されている。アノード構造内には電極が設けられており、この電極によってアノード構造が二つの部分に分割されている。保持部は電氣的なコンタクト 390、392 を含んでおり、個々の電池のカソードコンタクト及びアノードコンタクトはそれらのコンタクトと接触接続される。

【 0 0 5 8 】

アノード側においては差し当たり機械的な保持部 380'' がフレーム部分を保持しており、このフレーム部分は側方において電池から離れる方向に延在しており、また、このフレーム部分を通り抜けるようにアノードの電極の一部が延びている。フレーム部分は電池の端面において終端しており、その端面には保持部の電氣的なコンタクト 390 が設けられている。これは別の保持エレメント 380' 内に保持されるか、又は、この別の保持エレメント 380' によって貫通孔を介して保持され、それによって外部コンタクト 394 が設けられる。外部コンタクト 394 は、弾性にコンタクトエレメント 394 に押し付けられるパネ接続部又は差込接続部を介してアノードリード 380 のコンタクト部分に接続されている。これによって、全てのアノード端子がアノードリード 380 に接続されている。カソード側には第 1 の保持エレメント 382'' が設けられており、この第 1 の保持エレメント 382'' はフレーム 360' の縁部部分を保持する。縁部部分はカソードコンタクトを含んでおり、このカソードコンタクトは縁部部分上に設けられており、また、ここでもまた弾性の差込接続部を介して保持部の電氣的なコンタクト 392 に接続されている。電氣的なコンタクト 392 は保持エレメント 382' の一部であり、また、カソードリード 382 との電氣的な接続部を形成するために同様に貫通孔を有している。これによって、個々の電池を機械的及び電氣的なコンタクトエレメント 380''、390、392、382'' に差し込むことができる。更には、カソードリード及びカソードリードを保持エレメントから取り外すことができるので、それらを外部から簡単に嵌め込むことができる。これによって、例えばアノードリード 380 及びカソードリード 382 を交換することができ、それらは電池配線方式を規定する。

【 0 0 5 9 】

図 4 においては、アノードリード及びカソードリードは電池の並列回路のために構成されているが、これらは同様に一貫しているものでなくても良く、直列回路接続を形成するために二組のコンタクトのみを相互に接続することもできる。この場合には、電池が交互に逆並列に配置されており、これによって一般的には直列回路が生じる。

【 0 0 6 0 】

カソード側においてはパネを用いるエレメント 392 によって接触接続が行なわれており、このパネは特に電池のカソードコンタクトが設けられている縁部部分に押し付けられるが、電氣的なコンタクト 390 は、フレームの端面にパネ力を作用させるために使用され、これによってアノード構造の電極の端面との接触接続が行なわれる。従って、コンタ

10

20

30

40

50

クトエレメント 392 はアノード構造の延在面に対して垂直に延びる力を作用させ、これに対し、コンタクト 390 はリチウム電池の延在方向へのバネ力を形成する。コンタクト 390 は特にアノードの構造様式に適合されている。例えば、フレームの縁部の外面も、アノード構造と接続されている導電性の面を有している場合には、電気的なコンタクト 390 は電池の延在方向に対して垂直に作用するバネ力を形成することもできる。保持部と電池との間のバネ接続部の他に、保持部 394 の外部コンタクトとアノードリード又はカソードリードとの間の弾性の差込接続部を設けることも可能であり、これは特に、電気的なコンタクト 394 が弾性の材料、特に薄鋼板から成る弾性の材料によって形成されることによって実現される。この代わりに、又はこれと組み合わせて、アノードリード及びカソードリードがバネエレメントを含むことができ、このバネエレメントは同様に保持部のコンタクトエレメント 394 にバネ力を作用させる。

10

【0061】

個々の電池間には分離層 396 が設けられており、この分離層 396 は非導電性材料から構成されている。分離プレートとして実施することができる分離層は更に有利には、特に力を吸収し、且つ蓄電池を内部的に安定させるために、弾性又は可塑性に構成されている。更には、分離プレートは比較的高い温度において流れ出し、燃焼を妨げる効果を持つ材料を有することができる。分離層の厚さは電池の厚さに対して縮尺通りに示されているのではなく、むしろ分離層を電池よりも遙かに薄く実施することができる。

【0062】

図 5 a は、本発明によるリチウム蓄電池の保持部のアノードコンタクトの別の代替的な実施の形態を詳細に示す。このアノードコンタクトは第 1 の切欠を備えている保持エレメント 480' を含んでおり、第 1 の切欠内に電池のフレームの縁部を挿入することができる。フレームの縁部はその間に配置されている電極構造を含んでいる。保持エレメント 480' は更に、対向する別の切欠を含んでおり、この別の切欠はアノードリードを用いる接触接続を実現する。二つの切欠は貫通孔によって接続されており、この貫通孔を介して金属ピンが差し込まれる。金属ピンはリチウム電池が差し込まれると、フレーム部分の間に配置されている電極構造に直接的に当接する。

20

【0063】

図 5 b は、カソードリードにおいて使用することができるカソードレールを示す。メインレールの延在方向に沿って、U 字状の個々の弾性のコンタクトエレメントが並んでおり、それらのコンタクトエレメントはメインレールの延在方向に対して垂直の方向に開かれている。それらのコンタクトエレメントに電池の外側フレーム部分が差し込まれ、これによってカソードレールと導電面との間のコンタクトが形成される。導電面はフレームの縁部領域に被着されており、カソード構造と電気的に接続されている。図 4 b のカソードレールを、図 4 において参照番号 382' 及び 382'' が付されているような付加的な保持エレメントを要することなく、直接的に電池に嵌め込むことができる。これによってより小型の構造が得られる。

30

【0064】

図 5 c は、電池のアノードと電気的に接触接続することができるアノードレールの一つの実施の形態を示す。アノードレールはアノードメインレールを含んでおり、このアノードメインレールからは W 字状のバネエレメントが延びている。それらのバネエレメントは二つの外側のバネアームの間に中央エレメントを含んでおり、この中央エレメントを用いてアノードの端面と接触接続することができる。図 4 b のカソードレールのように、図 4 c のアノードレールはリチウム電池との直接的なコンタクト及びその機械的な配置構成を実現するので、図 4 において参照番号 380' , 380'' が付されているような別の固定エレメントを省略することができる。その結果、より小型の実施の形態が得られる。

40

【0065】

別の可能性では、リチウム電池が両面構造の場合、それぞれのカソードの接触接続に使用される個々の電極を、外側金属クリップを介して相互に接続することができる。その種の電池が金属クリップと共に保持部内に設けられている場合には、エレメントの保持部を

50

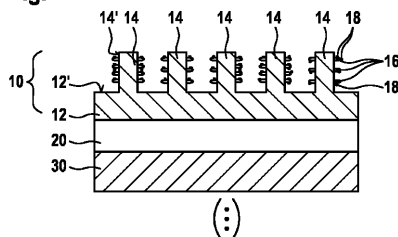
介して例えば金属ピンを挿入することができ、その金属ピンはクリップの端面に当接し、従って二つのカソードコンタクトが相互に接触接続する。このクリップは例えば金属性のクリップレールによって形成され、このクリップレールはここでもまた非導電性の保持レールによって支持される。この保持レールを介してコンタクトピンがクリップレールの端面に向かって延びている。

【 0 0 6 6 】

一般的には、特に差込接続部が有利であり、とりわけ、個々の電池を差し込むことができるコンタクトレールの形態の差込接続部が有利である。個々のコンタクトレールは相互に機械的に接続されており、これにより保持部が形成される。一般的に保持部は、それぞれの金属レールと電氣的に接続されており、且つ、蓄電池のためのクリップ端子として使用される外部輪郭を有している。保持部及び／又はバネコンタクトを用いる、図示されている機械的な固定部の他に、個々の電池を付加的な接着接続部によっても蓄電池の保持部と接続することができる。保持部と電池との間の接続部は特にフレームの縁部部分を介して形成され、フレームは一方ではアノード構造を包囲し、他方では両側にある二つの固体電解質構造を分離する。更にフレームは、特に全てのリチウム金属を完全に包囲するので、リチウム電池内の元素リチウムはフレームの内部端面並びに、アノード構造に対向している固体電解質構造の面によって完全に包囲されている。これによってリチウムが絶縁性の固体電解質構造によって完全にカソード構造のハイブリッド導体（即ち支持体材料）から絶縁され、また特に、カソード構造内の活性物質から絶縁される。更には、フレームはアノード構造の端面のための側方の分離部を形成するので、元素リチウムが導電性のカソード構造と接触すること、又は特に活性物質と接触する可能性はない。最後に、二つの電池パーツの固体電解質構造並びにフレームはリチウムを完全に包囲し、従って周囲との接触を回避するので、爆発の危険は基本的に阻止されている。

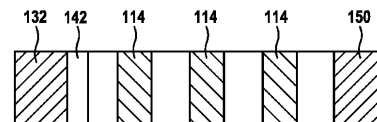
【 図 1 】

Fig. 1



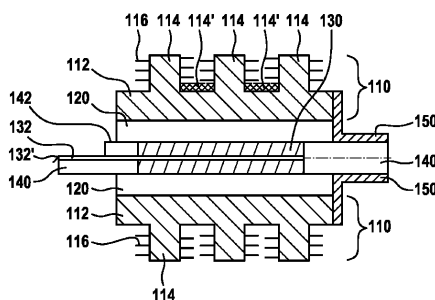
【 図 2 b 】

Fig. 2b



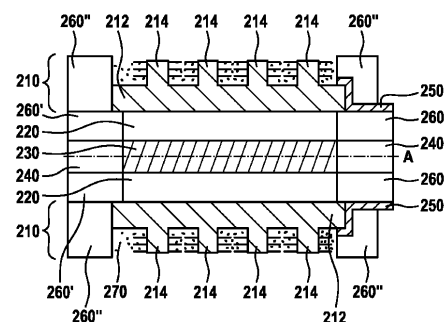
【 図 2 a 】

Fig. 2a



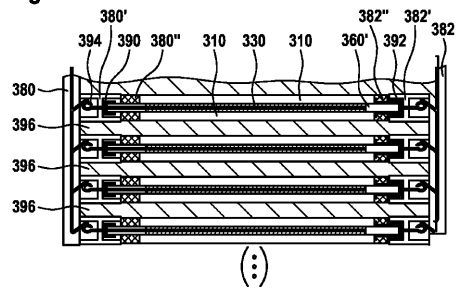
【 図 3 】

Fig. 3



【 図 4 】

Fig. 4



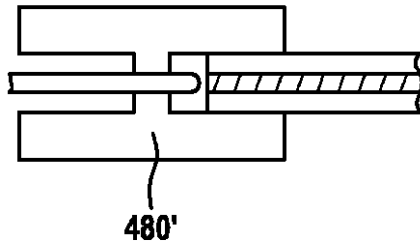
【 図 5 b 】

Fig. 5b



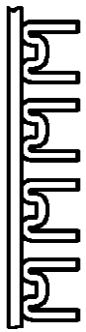
【 図 5 a 】

Fig. 5a



【 図 5 c 】

Fig. 5c



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	4/40	(2006.01)	H 0 1 M	4/40	
H 0 1 M	4/50	(2010.01)	H 0 1 M	4/50	
H 0 1 M	4/13	(2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 M	4/139	(2010.01)	H 0 1 M	4/139	
H 0 1 M	4/70	(2006.01)	H 0 1 M	4/70	A

(72)発明者 レオノーレ シュヴェーグラー
ドイツ連邦共和国 シュツツトガルト テオドア - ファイエル - シュトラーセ 1 3 2

(72)発明者 ウルリッヒ アイゼレ
ドイツ連邦共和国 シュツツトガルト ベックラーシュトラーセ 6 ベー

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 国際公開第2 0 0 8 / 0 4 4 6 8 3 (W O , A 1)
特開2 0 0 5 - 2 9 3 8 5 0 (J P , A)
特開2 0 0 9 - 2 6 6 4 9 2 (J P , A)
特開2 0 0 9 - 1 8 1 8 7 7 (J P , A)
特開2 0 0 7 - 2 7 3 2 4 9 (J P , A)
特開2 0 0 8 - 2 4 3 7 3 6 (J P , A)
特開2 0 0 5 - 1 1 6 2 4 8 (J P , A)
特表2 0 1 0 - 5 2 4 1 6 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 5
H 0 1 M 4 / 1 3
H 0 1 M 4 / 1 3 9
H 0 1 M 4 / 3 8
H 0 1 M 4 / 4 0
H 0 1 M 4 / 5 0
H 0 1 M 4 / 7 0
H 0 1 M 1 0 / 0 5 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2
H 0 1 M 1 0 / 0 5 8