

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/045929 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/074318
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 12 日(12.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-198256 2013 年 9 月 25 日(25.09.2013) JP
特願 2013-198297 2013 年 9 月 25 日(25.09.2013) JP
- (71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 山崎 久嗣(YAMASAKI, Hisatsugu); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 加藤 祐樹(KATO, Yuki); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 大友 崇督

(OHTOMO, Takamasa); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 川上 真世(KAWAKAMI, Masatsugu); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

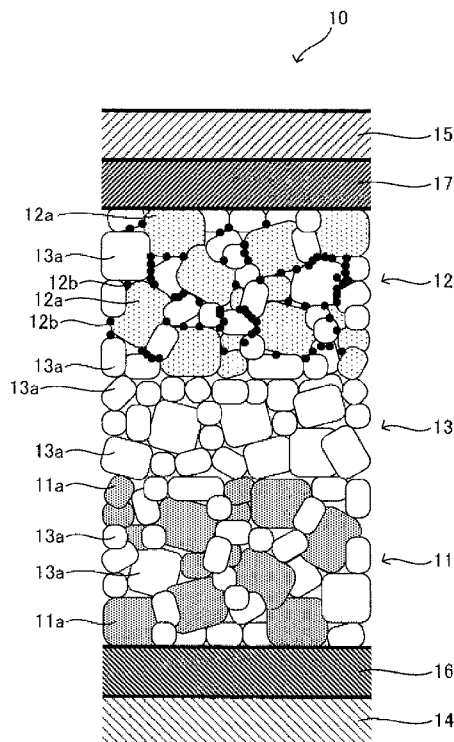
(74) 代理人: 山本 典輝, 外(YAMAMOTO, Noriaki et al.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 1 6 番 1 0 号 オークビル京橋 3 階 東京セントラル特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体電池



(57) Abstract: Provided is an all-solid-state battery which is able to have improved cycle characteristics. This all-solid-state battery comprises: a negative electrode comprising a negative electrode active material; a positive electrode comprising a positive electrode active material; a solid electrolyte layer arranged between the negative electrode and the positive electrode; a negative electrode collector connected to the negative electrode; and a positive electrode collector connected to the positive electrode. A metal layer is arranged between the negative electrode and the negative electrode collector and/or between the positive electrode and the positive electrode collector. In cases where the metal layer is a negative electrode-side metal layer arranged between the negative electrode and the negative electrode collector, a metal that has an elongation of 22% or more and is not electrochemically reactive with metal ions in a potential environment where the negative electrode active material absorbs and desorbs metal ions is used for the negative electrode-side metal layer. In cases where the metal layer is a positive electrode-side metal layer arranged between the positive electrode and the positive electrode collector, a metal that has an elongation of 22% or more and is not electrochemically reactive with metal ions in a potential environment where the positive electrode active material absorbs and desorbs metal ions is used for the positive electrode-side metal layer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2015/045929 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

サイクル特性を向上させることが可能な全固体電池を提供する。負極活物質を有する負極、及び、正極活物質を有する正極と、これらの間に配置された固体電解質層と、負極に接続された負極集電体、及び、正極に接続された正極集電体とを有し、負極と負極集電体との間、及び／又は、正極と正極集電体との間に金属層が配置され、上記金属層が、負極と負極集電体との間に配置された負極側金属層である場合には、負極活物質に金属イオンが吸蔵放出される電位環境において金属イオンと電気化学反応せず、且つ、伸び率が 22 % 以上である金属が負極側金属層に用いられ、上記金属層が、正極と正極集電体との間に配置された正極側金属層である場合には、正極活物質に金属イオンが吸蔵放出される電位環境において金属イオンと電気化学反応せず、且つ、伸び率が 22 % 以上である金属が正極側金属層に用いられている、全固体電池とする。

明 細 書

発明の名称：全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体電池に関する。

背景技術

[0002] 難燃性の固体電解質を用いた固体電解質層を有する金属イオン二次電池（例えば、リチウムイオン二次電池等。以下において「全固体電池」ということがある。）は、安全性を確保するためのシステムを簡素化しやすい等の長所を有している。

[0003] リチウムイオン二次電池に関する技術として、例えば特許文献1には、第1の金属層と、該第1の金属層に積層された第2の金属層と、を含む非水溶媒二次電池用集電体であって、第1及び第2の金属層を構成するそれぞれの金属のビッカース硬さ（HV1、HV2）、並びに第1及び第2の金属層のそれぞれの厚さ（T1、T2）が、 $HV1 > HV2$ 、且つ、 $T1 < T2$ を満足し、第1の金属及び第2の金属の組合せが、（第1の金属、第2の金属）＝（鉄、アルミニウム）、（チタン、アルミニウム）、（ステンレス鋼、アルミニウム）、（ニッケル、銅）、（鉄、銅）、（チタン、銅）、（ステンレス鋼、銅）のいずれかである、非水溶媒二次電池用集電体が開示されている。また、特許文献2には、集電体と、該集電体上に形成された薄膜型の活物質層と、を有し、集電体のビッカース硬度が、活物質層のビッカース硬度よりも低く、且つ、400～600の範囲内である全固体二次電池用電極体が開示されている。また、特許文献3には、集電体と、該集電体の少なくとも一方の面に形成された負極活物質層と、を含み、負極活物質層が、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質と、応力緩和材と、を含む、リチウムイオン二次電池用負極が開示されている。また、特許文献4には、アルミニウム箔の少なくとも一方の表面に亜鉛層、銅層、インジウム防錆層がこの順で設けられているリチウムイオン二次電池負極用集電体が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2013-69708号公報

特許文献2：特開2013-26031号公報

特許文献3：特開2010-272357号公報

特許文献4：特開2012-59484号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献1乃至特許文献4に開示されている技術によれば、集電体と活物質層との密着性を高めることが可能になると考えられる。しかしながら、このような効果を奏するために用いる金属層や応力緩和材は、その材質によっては、例えば、負極活物質に金属イオンが吸蔵されたり負極活物質から金属イオンが放出されたりする電位範囲（以下において、当該電位範囲を「負極電位」ということがある。）において、正極活物質と負極活物質との間を移動する金属イオンを吸蔵したり放出したりする場合がある。このような事態が生じると、金属層や応力緩和材が膨張収縮することにより体積変化するため、集電体と活物質層との密着性が低下し、その結果、サイクル特性やクーロン効率が低下しやすかった。

[0006] そこで本発明は、サイクル特性又はクーロン効率を向上させることが可能な全固体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

[0007] 本発明者らは、鋭意検討の結果、以下の知見を得た。

（1）負極集電体と負極活物質層（以下において、「負極」という。）との間に柔らかい金属層を配置する場合には、この金属層を、正極活物質と負極活物質との間を移動する金属イオンを負極電位において吸蔵放出しない金属材料によって構成することにより、サイクル特性を向上させることが可能になる。また、正極集電体と正極活物質層（以下において、「正極」という。）との間に柔らかい金属層を配置する場合には、この金属層を、負極活物質と正極活物質との間を移動する金属イオンを正極電位において吸蔵放出しない金属材料によって構成することにより、サイクル特性を向上させることが可能になる。

）との間に柔らかい金属層を配置する場合には、正極活物質と負極活物質との間を移動する金属イオンを、正極活物質に金属イオンが吸蔵されたり正極活物質から金属イオンが放出されたりする電位範囲（以下において、当該電位範囲を「正極電位」ということがある。）において吸蔵放出しない金属材料によって、上記金属層を構成することにより、サイクル特性を向上させることが可能になる。

（２）負極集電体と負極との間に柔らかい金属層を配置する場合には、この金属層と負極との間にさらにもう１つの金属層を配置し、且つ、正極活物質と負極活物質との間を移動する金属イオンを負極電位において吸蔵放出しない金属材料によって、当該もう１つの金属層を構成することにより、クーロン効率を向上させることが可能になる。また、正極集電体と正極との間に柔らかい金属層を配置する場合には、この金属層と正極との間にさらにもう１つの金属層を配置し、且つ、正極活物質と負極活物質との間を移動する金属イオンを、正極活物質に金属イオンが吸蔵されたり正極活物質から金属イオンが放出されたりする正極電位において吸蔵放出しない金属材料によって、当該もう１つの金属層を構成することにより、クーロン効率を向上させることが可能になる。

本発明はこれら知見に基づいて完成された。

[0008] 上記課題を解決するために、本発明は以下の構成を備える。すなわち、

第１の本発明は、負極活物質を有する負極、及び、正極活物質を有する正極と、これらの間に配置された固体電解質層と、負極に接続された負極集電体、及び、正極に接続された正極集電体と、を有し、負極と負極集電体との間、及び／又は、正極と正極集電体との間に金属層が配置され、該金属層が、負極と負極集電体との間に配置された金属層（負極側金属層）である場合には、負極活物質に金属イオンが吸蔵放出される電位環境において金属イオンと電気化学反応せず、且つ、伸び率が２２％以上である金属が、負極側金属層に用いられ、金属層が、正極と正極集電体との間に配置された金属層（正極側金属層）である場合には、正極活物質に金属イオンが吸蔵放出される

電位環境において金属イオンと電気化学反応せず、且つ、伸び率が22%以上である金属が、正極側金属層に用いられている、全固体電池である。

[0009] 第1の本発明において、負極側金属層に用いられている金属は、負極電位において、負極活物質と正極活物質との間を移動する金属イオンと電気化学反応をしない。そのため、負極と負極集電体との間に配置される負極側金属層は、充放電反応に寄与しないので、充放電反応に起因する体積変化が生じない。このような形態にすることにより、負極と負極集電体との密着性を高めた状態を維持することが可能になるので、サイクル特性を向上させることが可能になる。また、正極側金属層に用いられている金属は、正極電位において、負極活物質と正極活物質との間を移動する金属イオンと電気化学反応をしない。そのため、正極と正極集電体との間に配置される正極側金属層は、充放電反応に寄与しないので、充放電反応に起因する体積変化が生じない。このような状態にすることにより、正極と正極集電体との密着性を高めた状態を維持することが可能になるので、サイクル特性を向上させることが可能になる。このような効果は、負極と負極集電体との間にのみ金属層を介在させた形態や、正極と正極集電体との間にのみ金属層を介在させた形態であっても奏することが可能である。そして、負極と負極集電体との間に金属層を介在させ、且つ、正極と正極集電体との間に金属層を介在させた形態とすることにより、より高い効果を奏することが可能になる。

[0010] 第2の本発明は、負極活物質を有する負極、及び、正極活物質を有する正極と、これらの間に配置された固体電解質層と、負極に接続された負極集電体、及び、正極に接続された正極集電体と、を有し、負極と負極集電体との間、及び／又は、正極と正極集電体との間に金属層が配置され、該金属層が、負極と負極集電体との間に配置された金属層（負極側金属層）である場合、該負極側金属層に、伸び率が22%以上である金属が含まれ、且つ、負極側金属層と負極との間に、負極側不活性金属層が配置され、該負極側不活性金属層に、負極活物質に金属イオンが吸蔵放出される電位環境において金属イオンと電気化学反応しない金属が用いられ、金属層が、正極と正極集電体

との間に配置された金属層（正極側金属層）である場合、該正極側金属層に、伸び率が22%以上である金属が含まれ、且つ、正極側金属層と正極との間に、正極側不活性金属層が配置され、該正極側不活性金属層に、正極活物質に金属イオンが吸蔵放出される電位環境において金属イオンと電気化学反応しない金属が用いられている、全固体電池である。

[0011] 第2の本発明において、負極側不活性金属層に用いられている金属は、負極電位において、負極活物質と正極活物質との間を移動する金属イオンと電気化学反応をしない。そのため、負極側不活性金属層は充放電反応に寄与しないので、不可逆容量の増大を防止することが可能であり、且つ、充放電反応に起因する体積変化を抑制することが可能である。その結果、クーロン効率を向上させることが可能になる。また、正極側不活性金属層に用いられている金属は、正極電位において、負極活物質と正極活物質との間を移動する金属イオンと電気化学反応をしない。そのため、正極側不活性金属層は充放電反応に寄与しないので、不可逆容量の増大を防止することが可能であり、且つ、充放電反応に起因する体積変化を抑制することが可能である。その結果、クーロン効率を向上させることが可能になる。このような効果は、負極と負極集電体との間にのみ負極側金属層及び負極側不活性金属層を介在させた形態や、正極と正極集電体との間にのみ正極側金属層及び正極側不活性金属層を介在させた形態であっても奏することが可能である。そして、負極と負極集電体との間に負極側金属層及び負極側不活性金属層を介在させ、且つ、正極と正極集電体との間に正極側金属層及び正極側不活性金属層を介在させた形態とすることにより、より高い効果を奏することが可能になる。

[0012] 尚、第1の本発明及び第2の本発明において、金属層が、負極と負極集電体との間に配置されている場合、この金属層を「負極側金属層」と呼び、金属層が、正極と正極集電体との間に配置されている場合、この金属層を「正極側金属層」と呼ぶ。また、「金属イオン」とは、全固体電池の作動時に負極活物質と正極活物質との間を移動する金属イオンである。また、「負極活物質に金属イオンが吸蔵放出される電位環境」とは、より具体的には、負極

活物質に金属イオンが吸蔵され始めてから負極活物質に金属イオンがそれ以上吸蔵されなくなるまでの電位範囲、又は、負極活物質から金属イオンが放出され始めてから、負極活物質から金属イオンがそれ以上放出されなくなるまでの電位範囲、をいう。ここで、負極活物質に金属イオンが吸蔵される電位範囲と、負極活物質から金属イオンが放出される電位範囲とを、「又は」で繋いでいるのは、負極活物質は、前者の電位範囲と後者の電位範囲とが完全に一致しない場合（所定のヒステリシスを持つ場合）があるためである。また、「正極活物質に金属イオンが吸蔵放出される電位環境」とは、より具体的には、正極活物質に金属イオンが吸蔵され始めてから正極活物質に金属イオンがそれ以上吸蔵されなくなるまでの電位範囲、又は、正極活物質から金属イオンが放出され始めてから、正極活物質から金属イオンがそれ以上放出されなくなるまでの電位範囲、をいう。ここで、正極活物質に金属イオンが吸蔵される電位範囲と、正極活物質から金属イオンが放出される電位範囲とを、「又は」で繋いでいるのは、正極活物質は、前者の電位範囲と後者の電位範囲とが完全に一致しない場合（所定のヒステリシスを持つ場合）があるためである。なお、金属の「伸び率」は、「改訂3版 金属データブック、日本金属学会編、丸善株式会社」を参照すれば良い。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、サイクル特性又はクーロン効率を向上させることが可能な、全固体電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]第1実施形態に係る本発明の全固体電池の形態例を説明するための図である。

[図2]第1実施形態に係る本発明の全固体電池の他の形態例を説明するための図である。

[図3]第1実施形態に係る本発明の全固体電池の他の形態例を説明するための図である。

[図4]第2実施形態に係る本発明の全固体電池の形態例を説明するための図で

ある。

[図5]第2実施形態に係る本発明の全固体電池の他の形態例を説明するための図である。

[図6]第2実施形態に係る本発明の全固体電池の他の形態例を説明するための図である。

[図7]1サイクル目の充放電曲線を説明する図である。

[図8]放電比容量のサイクル特性を説明する図である。

[図9]充放電サイクル時の放電容量維持率を説明する図である。

[図10]1サイクル目の充放電曲線を説明する図である。

[図11]1サイクル目のクーロン効率を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、図面を参照しつつ、本発明について説明する。なお、以下に示す形態は本発明の例示であり、本発明は以下に示す形態に限定されない。

[0016] 1. 第1実施形態

1. 1. 全固体電池10

図1に、本発明の第1実施形態に相当する全固体電池10を示す。図1に示した全固体電池10は、負極11及び正極12と、これらの間に配置された固体電解質層13と、負極11に接続された負極集電体14と、正極12に接続された正極集電体15と、を有し、さらに、負極11と負極集電体14との間に配置された負極側金属層16と、正極12と正極集電体15との間に配置された正極側金属層17と、を備えている。負極11は、負極活物質11a及び硫化物固体電解質13aを有している。また、正極12は、正極活物質12aと、硫化物固体電解質13aと、導電助剤12bと、を有している。また、固体電解質層13は、硫化物固体電解質13aを有している。全固体電池10において、負極活物質11aはグラファイトであり、正極活物質12aは $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ であり、負極側金属層16はLi箔であり、正極側金属層17はIn箔である。

[0017] ここで、グラファイトである負極活物質11aは、Li基準 (vs Li^+

／Li。以下において同じ。)で0.6Vよりも高い2.5V位からリチウムイオンが吸蔵放出され始め、Li基準で0.1Vと0Vとの間の電位においてリチウムイオンがそれ以上吸蔵放出されなくなる。グラファイトにリチウムイオンが吸蔵される電位やグラファイトからリチウムイオンが放出される電位を平均すると、Li基準で約0.1Vである。

また、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ である正極活物質12aは、Li基準で4～5V程度の電位でリチウムイオンが吸蔵放出され始め、Li基準で1～2V程度の電位でリチウムイオンがそれ以上吸蔵放出されなくなる。Li基準で $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ にリチウムイオンが吸蔵される電位や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ からリチウムイオンが放出される電位を平均すると、Li基準で約3.8Vである。

また、金属Liがリチウムイオンになったりリチウムイオンが金属Liになったりする電位は、Li基準で0Vであり、金属Inがリチウムイオンを吸蔵放出する平均の電位は、Li基準で約0.6Vである。

[0018] 全固体電池10における負極側金属層16を構成しているLiは、負極活物質11aと正極活物質12aとの間を移動するリチウムイオンが負極活物質11aに吸蔵放出される電位環境（負極電位）において、リチウムイオンと電気化学反応をしない。したがって、全固体電池10を作動させても、負極側金属層16はリチウムイオンを吸蔵放出しないので、負極側金属層16自体は、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化がない。また、Li箔は、伸び率が22%よりも大きい。したがって、全固体電池10は、負極側金属層16を介して、長時間に亘って、負極11と負極集電体14とを密着させることが可能である。

[0019] さらに、全固体電池10における正極側金属層17を構成しているInは、リチウムイオンが正極活物質12aに吸蔵放出される電位環境（正極電位）において、リチウムイオンと電気化学反応をしない。したがって、全固体電池10を作動させても、正極側金属層17はリチウムイオンを吸蔵放出しないので、正極側金属層17自体は、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積

変化がない。また、1 n 箔は、伸び率が22%である。したがって、全固体電池10は、正極側金属層17を介して、長時間に亘って、正極12と正極集電体15とを密着させることが可能である。

[0020] このように、全固体電池10によれば、長時間に亘って、負極11と負極集電体14とを負極側金属層16を介して密着させることが可能であり、且つ、正極12と正極集電体15とを正極側金属層17を介して密着させることが可能である。そして、負極11と負極集電体14とを長時間に亘って密着させ、且つ、正極12と正極集電体15とを長時間に亘って密着させることにより、サイクル特性を向上させることが可能である。

[0021] 負極11は、例えば、負極活物質11a及び硫化物固体電解質13aを所定の割合（重量比）で混合することにより得られる負極合材をプレスする等の過程を経て作製することができる。また、正極12は、例えば、正極活物質12a、導電助剤12b、及び、硫化物固体電解質13aを所定の割合（重量比）で混合することにより得られる正極合材をプレスする等の過程を経て作製することができる。また、固体電解質層13は、例えば、硫化物固体電解質13aをプレスする等の過程を経て作製することができる。このようにして、負極11、正極12、及び、固体電解質層13を作製したら、図1に示したように、一方から他方へ向かって、負極集電体14、負極側金属層16、負極11、固体電解質層13、正極12、正極側金属層17、及び、正極集電体15がこの順で配置されるように、不活性雰囲気（例えば、アルゴン雰囲気、窒素雰囲気、ヘリウム雰囲気等。）でこれらを積層することにより積層体を形成し、その後、当該積層体をプレスする等の過程を経ることにより、全固体電池10を作製することができる。全固体電池10を作製する際、負極11、正極12、及び、固体電解質層13の形態は、特に限定されない。例えば、抵抗が小さい全固体電池10を作製する場合には、固体電解質層13を薄くすることができ、エネルギー密度の高い全固体電池10を作製する場合には、負極11や正極12を厚くすることができ、パワー密度の高い全固体電池10を作製する場合には、負極11や正極12を薄くする

ことができる。

[0022] 全固体電池 10 に関する上記説明では、負極側金属層 16 及び正極側金属層 17 を有する形態を例示したが、第 1 実施形態に係る本発明の全固体電池は当該形態に限定されない。全固体電池は、負極側金属層を有し且つ正極側金属層を有しない形態にすることも可能であるほか、正極側金属層を有し且つ負極側金属層を有しない形態にすることも可能である。そこで、これらの形態の全固体電池を、図 2 及び図 3 に示す。

[0023] 1. 2. 全固体電池 20

図 2 に示した全固体電池 20 は、正極側金属層 17 を有しないことを除いて、全固体電池 10 と同様に構成されている。すなわち、全固体電池 20 は、負極 11 及び正極 12 と、これらの間に配置された固体電解質層 13 と、負極 11 に接続された負極集電体 14 と、正極 12 に接続された正極集電体 15 と、を有し、さらに、負極 11 と負極集電体 14 との間に配置された負極側金属層 16 を備えている。負極 11 は、負極活物質 11a 及び硫化物固体電解質 13a を有し、正極 12 は、正極活物質 12a と、硫化物固体電解質 13a と、導電助剤 12b と、を有し、固体電解質層 13 は、硫化物固体電解質 13a を有している。全固体電池 20 において、負極活物質 11a はグラファイトであり、正極活物質 12a は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ であり、負極側金属層 16 は Li 箔である。

[0024] 全固体電池 20 において、負極側金属層 16 を構成している Li は、負極活物質 11a と正極活物質 12a との間を移動するリチウムイオンが負極活物質 11a に吸蔵放出される電位環境（負極電位）において、リチウムイオンと電気化学反応をしない。したがって、全固体電池 20 を作動させても、負極側金属層 16 はリチウムイオンを吸蔵放出しないので、負極側金属層 16 自体は、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化がない。また、Li 箔は、伸び率が 22% よりも大きい。したがって、全固体電池 20 は、負極側金属層 16 を介して、長時間に亘って、負極 11 と負極集電体 14 とを密着させることが可能なので、サイクル特性を向上させることが可能である。

[0025] 1. 3. 全固体電池 30

図3に示した全固体電池30は、負極側金属層16を有しないことを除いて、全固体電池10と同様に構成されている。すなわち、全固体電池30は、負極11及び正極12と、これらの間に配置された固体電解質層13と、負極11に接続された負極集電体14と、正極12に接続された正極集電体15と、を有し、さらに、正極12と正極集電体15との間に配置された正極側金属層17を備えている。負極11は、負極活物質11a及び硫化物固体電解質13aを有し、正極12は、正極活物質12aと、硫化物固体電解質13aと、導電助剤12bと、を有し、固体電解質層13は、硫化物固体電解質13aを有している。全固体電池10において、負極活物質11aはグラファイトであり、正極活物質12aは $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ であり、正極側金属層17はIn箔である。

[0026] 全固体電池30において、正極側金属層17を構成しているInは、リチウムイオンが正極活物質12aに吸蔵放出される電位環境（正極電位）において、リチウムイオンと電気化学反応をしない。したがって、全固体電池30を作動させても、正極側金属層17はリチウムイオンを吸蔵放出しないので、正極側金属層17自体は、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化がない。また、In箔は、伸び率が22%である。したがって、全固体電池30は、正極側金属層17を介して、長時間に亘って、正極12と正極集電体15とを密着させることが可能なので、サイクル特性を向上させることが可能である。

[0027] このように、負極側金属層及び正極側金属層から選択された一方を有する形態であっても、サイクル特性を向上させることが可能である。ただし、サイクル特性を向上させやすい形態にする観点からは、負極と負極集電体との密着性、及び、正極と正極集電体との密着性を、長時間に亘って維持することが有効と考えられるので、第1実施形態に係る本発明の全固体電池は、負極側金属層及び正極側金属層を有する形態にすることが好ましい。

[0028] 1. 4. 負極

1. 4. 1. 負極活物質

第1実施形態に係る本発明において、負極に含有させる負極活物質としては、リチウムイオンを吸蔵放出可能な公知の負極活物質を適宜用いることができる。そのような負極活物質としては、例えば、カーボン活物質、酸化物活物質、及び、金属活物質等を挙げることができる。カーボン活物質は、炭素を含有していれば特に限定されず、例えば天然黒鉛、メソカーボンマイクロビーズ（MCMB）、高配向性グラファイト（HOPG）、ハードカーボン、ソフトカーボン等を挙げることができる。酸化物活物質としては、例えば Nb_2O_5 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 SiO 等を挙げることができる。金属活物質としては、例えば In 、 Al 、 Si 、及び、 Sn 等を挙げることができる。また、負極活物質として、リチウム含有金属活物質を用いても良い。リチウム含有金属活物質としては、少なくとも Li を含有する活物質であれば特に限定されず、 Li 金属であっても良く、 Li 合金であっても良い。 Li 合金としては、例えば、 Li と、 In 、 Al 、 Si 、及び、 Sn の少なくとも一種とを含有する合金を挙げることができる。負極活物質の形状は、例えば粒子状、薄膜状等にすることができる。負極活物質の平均粒径（ D_{50} ）は、例えば 1 nm 以上 $100\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることが好ましく、 10 nm 以上 $30\text{ }\mu\text{ m}$ 以下であることがより好ましい。また、負極における負極活物質の含有量は、特に限定されないが、質量%で、例えば 40% 以上 99% 以下とすることが好ましい。

[0029] 1. 4. 2. 固体電解質

第1実施形態に係る本発明では、後述する固体電解質層のみならず、負極にも、必要に応じて、全固体電池に使用可能な公知の固体電解質を含有させることができる。負極に固体電解質を含有させる場合、負極には、負極電位で分解しない固体電解質を含有させることが可能であり、正極に固体電解質を含有させる場合、正極には、正極電位で分解しない固体電解質を含有させることが可能である。負極や正極に含有させることが可能な固体電解質としては、例えば、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{S}$

Li_2S 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI}-\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 Li_3PS_4 、 LiI 、 Li_3N 、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ (w は $w<1$)、 $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等を挙げることができる。ただし、全固体電池の性能を高めやすい形態にする等の観点から、固体電解質は硫化物固体電解質を用いることが好ましい。第1実施形態に係る本発明の全固体電池に用いる固体電解質の製造方法は特に限定されず、公知の製造方法で製造した固体電解質を適宜用いることができる。例えば、固体電解質を合成する際の出発原料は特に限定されず、その合成方法も、乾式のボールミル処理や、ヘプタン等の溶剤を用いる湿式のボールミル処理のほか、機械的エネルギーを付与することにより化学反応を進行させる他のメカノケミカル処理等を適宜用いることができる。また、固体電解質は、非晶質であっても良く、結晶であっても良い。

[0030] 1. 4. 3. その他の負極材料

負極には、負極活物質や固体電解質を結着させるバインダーや導電性を向上させる導電助剤が含有されていても良い。負極には、リチウムイオン二次電池の負極に含有させることが可能な公知のバインダーを適宜用いることができ、具体的には、アクリロニトリルブタジエンゴム (ABR)、ブタジエンゴム (BR)、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、スチレンブタジエンゴム (SBR) 等を用いることができる。また、負極には、リチウムイオン二次電池の負極に含有させることが可能な公知の導電助剤を適宜用いることができる。負極に含有させることが可能な導電材としては、気相成長炭素繊維、アセチレンブラック (AB)、ケッチェンブラック (KB)、カーボンナノチューブ (CNT)、カーボンナノファイバー (CNF) 等の炭素材料のほか、全固体電池の使用時の環境に耐えることが可能な金属材料を例示することができる。そして、例えば、上記負極活物質、固体電解質、導電助剤、及び、バインダー等を液体に分散して調整したスラリー状の負極組成物を

用いて負極を作製する場合、使用可能な液体としてはヘプタン等を例示することができ、無極性溶媒を好ましく用いることができる。また、負極の厚さは、例えば $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 1 mm 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、全固体電池の性能を高めやすくするために、負極はプレスする過程を経て作製されることが好ましい。第1実施形態に係る本発明において、負極をプレスする際の圧力は 200 MPa 以上とすることが好ましく、 400 MPa 程度とすることより好ましい。

[0031] 1. 5. 正極

1. 5. 1. 正極活物質

第1実施形態に係る本発明において、正極に含有させる正極活物質としては、全固体電池で使用可能な正極活物質を適宜用いることができる。そのような正極活物質としては、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 等を例示することができる。正極活物質の形状は、例えば粒子状や薄膜状等にすることができる。正極活物質の平均粒径 (D_{50}) は、例えば 1 nm 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 10 nm 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、正極層における正極活物質の含有量は、特に限定されないが、質量%で、例えば 40% 以上 99% 以下とすることが好ましい。

[0032] 1. 5. 2. 固体電解質

必要に応じて、正極にも、固体電解質を含有させることができる。正極に含有させることが可能な固体電解質としては、負極に含有させることが可能な上記固体電解質を例示することができる。

[0033] 1. 5. 3. 正極活物質を被覆する層

固体電解質として硫化物固体電解質を用いる場合、正極活物質と固体電解質との界面に高抵抗層が形成され難くすることにより、電池抵抗の増加を防止しやすい形態にする観点から、正極活物質は、イオン伝導性酸化物で被覆されていることが好ましい。正極活物質を被覆するリチウムイオン伝導性酸

化物としては、例えば、一般式 Li_xAO_y (Aは、B、C、Al、Si、P、S、Ti、Zr、Nb、Mo、Ta又はWであり、x及びyは正の数である。) で表される酸化物を挙げることができる。具体的には、 Li_3BO_3 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 LiAlO_2 、 Li_4SiO_4 、 Li_2SiO_3 、 Li_3PO_4 、 Li_2SO_4 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 Li_2ZrO_3 、 LiNbO_3 、 Li_2MoO_4 、 Li_2WO_4 等を例示することができる。また、リチウムイオン伝導性酸化物は、複合酸化物であっても良い。正極活物質を被覆する複合酸化物としては、上記リチウムイオン伝導性酸化物の任意の組み合わせを採用することができ、例えば、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 等を挙げることができる。また、正極活物質の表面をイオン伝導性酸化物で被覆する場合、イオン伝導性酸化物は、正極活物質の少なくとも一部を被覆してれば良く、正極活物質の全面を被覆していても良い。また、正極活物質の表面をイオン伝導性酸化物で被覆する方法は、特に限定されず、公知の方法で、正極活物質の表面をイオン伝導性酸化物で被覆することができる。また、正極活物質を被覆するイオン伝導性酸化物の厚さは、例えば、0.1nm以上100nm以下であることが好ましく、1nm以上20nm以下であることがより好ましい。なお、イオン伝導性酸化物の厚さは、例えば、透過型電子顕微鏡(TEM)等を用いて測定することができる。

[0034] 1. 5. 4. その他の正極材料

正極には、リチウムイオン二次電池の正極層に含有させることが可能な公知のバインダーを用いることができる。そのようなバインダーとしては、負極に含有させることが可能な上記バインダー等を例示することができる。さらに、正極には、導電性を向上させる導電助剤が含有されていても良い。正極に含有させることが可能な導電助剤としては、負極に含有させることが可能な上記導電助剤等を例示することができる。そして、例えば、上記正極活物質、固体電解質、導電助剤、及び、バインダー等を液体に分散して調整したスラリー状の正極組成物を用いて正極を作製する場合、使用可能な液体と

してはヘプタン等を例示することができ、無極性溶媒を好ましく用いることができる。また、正極の厚さは、例えば $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \text{mm}$ 以下であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、全固体電池の性能を高めやすくするために、正極はプレスする過程を経て作製されることが好ましい。第1実施形態に係る本発明において、正極をプレスする際の圧力は $100\ \text{MPa}$ 程度とすることができる。

[0035] 1. 6. 固体電解質層

固体電解質層に含有させる固体電解質としては、全固体電池に使用可能な公知の固体電解質を適宜用いることができる。そのような固体電解質としては、正極や負極に含有させることが可能な上記固体電解質等を例示することができる。このほか、固体電解質層には、可塑性を発現させる等の観点から、固体電解質同士を結着させるバインダーを含有させることができる。そのようなバインダーとしては、負極に含有させることが可能な上記バインダー等を例示することができる。ただし、高出力化を図りやすくするために、固体電解質の過度の凝集を防止し且つ均一に分散された固体電解質を有する固体電解質層を形成可能にする等の観点から、固体電解質層に含有させるバインダーは5質量%以下とすることが好ましい。また、液体に上記固体電解質等を分散して調整したスラリー状の固体電解質組成物を基材に塗布する過程を経て固体電解質層を作製する場合、固体電解質等を分散させる液体としては、ヘプタン等を例示することができ、無極性溶媒を好ましく用いることができる。固体電解質層における固体電解質材料の含有量は、質量%で、例えば60%以上、中でも70%以上、特に80%以上であることが好ましい。固体電解質層の厚さは、電池の構成によって大きく異なるが、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $1\ \text{mm}$ 以下であることが好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

[0036] 1. 7. 負極集電体及び正極集電体

負極集電体や正極集電体は、全固体電池の集電体として使用可能な公知の金属を用いることができる。そのような金属としては、Cu、Ni、Al、

V、Au、Pt、Mg、Fe、Ti、Co、Cr、Zn、Ge、Inからなる群から選択される一又は二以上の元素を含む金属材料を例示することができる。

[0037] 1. 8. 負極側金属層

負極側金属層には、負極電位において金属イオンと電気化学反応せず、且つ、伸び率が22%以上である金属を用いることができる。そのような金属は、負極活物質に応じて選択することができる。例えば、負極活物質がグラファイトである場合、負極側金属層に用いることが可能な金属としては、Li、Cu、Au、Ti、Fe、Nb、Ni等を例示することができる。このほか、例えば、負極活物質が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である場合、負極側金属層に用いることが可能な金属としては、Li、Cu、Au、Ti、Fe、Nb、Ni、In、Zn、Al、Ca、Ag、Zr、Sn、Pt等を例示することができる。

[0038] 1. 9. 正極側金属層

正極側金属層は、正極電位において金属イオンと電気化学反応せず、且つ、伸び率が22%以上である金属を用いることができる。そのような金属は、正極活物質に応じて選択することができる。例えば、正極活物質が LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ である場合、正極側金属層に用いることが可能な金属としては、Li、In、Zn、Al、Ca、Zr、Sn、W、Ti、Fe、Nb、Ni、V、Pd、Mn、Mo等を例示することができる。

[0039] 2. 第2実施形態

2. 1. 全固体電池110

図4に、本発明の第2実施形態に相当する全固体電池110を示す。図4に示した全固体電池110は、負極111及び正極112と、これらの間に配置された固体電解質層113と、負極111に接続された負極集電体114と、正極112に接続された正極集電体115と、を有し、さらに、負極111と負極集電体114との間に配置された負極側金属層116と、負極

側金属層 116 と負極 111 との間に配置された負極側不活性金属層 117 と、正極 112 と正極集電体 115 との間に配置された正極側金属層 118 と、を備えている。負極 111 は、負極活物質 111a 及び硫化物固体電解質 113a を有している。また、正極 112 は、正極活物質 112a と、硫化物固体電解質 113a と、導電助剤 112b と、を有している。また、固体電解質層 113 は、硫化物固体電解質 113a を有している。全固体電池 110 において、負極活物質 111a はグラファイトであり、正極活物質 112a は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ であり、負極側金属層 116 は In 箔であり、負極側不活性金属層 117 は Cu 箔であり、正極側金属層 118 は In 箔である。

[0040] ここで、グラファイトである負極活物質 111a は、 Li 基準 ($\text{vs } \text{Li}^+/\text{Li}$ 。以下において同じ。) で 0.6 V よりも高い 2.5 V 位からリチウムイオンが吸蔵放出され始め、 Li 基準で 0.1 V と 0 V との間の電位においてリチウムイオンがそれ以上吸蔵放出されなくなる。グラファイトにリチウムイオンが吸蔵される電位やグラファイトからリチウムイオンが放出される電位を平均すると、 Li 基準で約 0.1 V である。

また、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ である正極活物質 112a は、 Li 基準で 4～5 V 程度の電位でリチウムイオンが吸蔵放出され始め、 Li 基準で 1～2 V 程度の電位でリチウムイオンがそれ以上吸蔵放出されなくなる。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ にリチウムイオンが吸蔵される電位や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ からリチウムイオンが放出される電位を平均すると、 Li 基準で約 3.8 V である。

また、金属 Cu はリチウムとほとんど合金化しないため電気化学的に不活性であり、金属 In がリチウムイオンを吸蔵放出する平均の電位は、 Li 基準で約 0.6 V である。

[0041] 負極側金属層 116 を構成している In は、柔らかい金属であり、伸び率が 22% である。それゆえ、負極 111 と負極集電体 114 との間に負極側金属層 116 を配置することにより、負極 111 と負極集電体 114 との密

着性を高めることが可能になる。また、負極側不活性金属層 117 を構成している Cu は、負極活物質 111a と正極活物質 112a との間を移動するリチウムイオンが負極活物質 111a に吸蔵放出される電位環境（負極電位）において、リチウムイオンと電気化学反応をしない。全固体電池 110 を作動させても負極側不活性金属層 117 はリチウムイオンを吸蔵放出しないので、負極側不活性金属層 117 は、不可逆容量を増大させず、且つ、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化がない。このように構成される全固体電池 110 は、負極側金属層 116 及び負極側不活性金属層 117 を介して、長時間に亘って、負極 111 と負極集電体 114 とを密着させることが可能である。その結果、負極 111 と正極 112 との間をリチウムイオンが移動しやすい状態を維持することができる。

[0042] さらに、正極側金属層 118 を構成している In は、リチウムイオンが正極活物質 112a に吸蔵放出される電位環境（正極電位）において、リチウムイオンと電気化学反応をしない。全固体電池 110 を作動させても、正極側金属層 118 はリチウムイオンを吸蔵放出しないので、正極側金属層 118 は、不可逆容量を増大させず、且つ、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化がない。また、In 箔は柔らかい金属である。このように構成される全固体電池 110 は、正極側金属層 118 を介して、長時間に亘って、正極 112 と正極集電体 115 とを密着させることが可能である。その結果、負極 111 と正極 112 との間をリチウムイオンが移動しやすい状態を維持することができる。

[0043] このように、全固体電池 110 によれば、不可逆容量の増大を抑制しつつ、長時間に亘って、負極 111 と正極 112 との間をリチウムイオンが移動しやすい状態を維持することができるので、クーロン効率を向上させることが可能である。

[0044] 負極 111 は、例えば、負極活物質 111a 及び硫化物固体電解質 113a を所定の割合（重量比）で混合することにより得られる負極合材をプレスする等の過程を経て作製することができる。また、正極 112 は、例えば、

正極活物質 1 1 2 a、導電助剤 1 1 2 b、及び、硫化物固体電解質 1 1 3 a を所定の割合（重量比）で混合することにより得られる正極合材をプレスする等の過程を経て作製することができる。また、固体電解質層 1 1 3 は、例えば、硫化物固体電解質 1 1 3 a をプレスする等の過程を経て作製することができる。このようにして、負極 1 1 1、正極 1 1 2、及び、固体電解質層 1 1 3 を作製したら、図 4 に示したように、一方から他方へ向かって、負極集電体 1 1 4、負極側金属層 1 1 6、負極側不活性金属層 1 1 7、負極 1 1 1、固体電解質層 1 1 3、正極 1 1 2、正極側金属層 1 1 8、及び、正極集電体 1 1 5 がこの順で配置されるように、不活性雰囲気（例えば、アルゴン雰囲気、窒素雰囲気、ヘリウム雰囲気等。）でこれらを積層することにより積層体を形成し、その後、当該積層体をプレスする等の過程を経ることにより、全固体電池 1 1 0 を作製することができる。全固体電池 1 1 0 を作製する際、負極 1 1 1、正極 1 1 2、及び、固体電解質層 1 1 3 の形態は、特に限定されない。例えば、抵抗が小さい全固体電池 1 1 0 を作製する場合には、固体電解質層 1 1 3 を薄くすることができ、エネルギー密度の高い全固体電池 1 1 0 を作製する場合には、負極 1 1 1 や正極 1 1 2 を厚くすることができ、パワー密度の高い全固体電池 1 1 0 を作製する場合には、負極 1 1 1 や正極 1 1 2 を薄くすることができる。

[0045] 第 2 実施形態に係る本発明の全固体電池に関する上記説明では、負極側不活性金属層 1 1 7 を有する一方で、正極 1 1 2 と正極側金属層 1 1 8 との間に正極側不活性金属層が配置されていない形態を例示したが、本発明の全固体電池は当該形態に限定されない。第 2 実施形態に係る本発明の全固体電池は、正極側不活性金属層を有し且つ負極側不活性金属層を有しない形態にすることも可能であるほか、負極側不活性金属層及び正極側不活性金属層を有する形態にすることも可能である。そこで、これらの形態の全固体電池を、図 5 及び図 6 に示す。

[0046] 2. 2. 全固体電池 1 2 0

図 5 に示した全固体電池 1 2 0 は、負極側金属層 1 1 6 に代えて負極側金

属層 1 2 1 を有し、負極側不活性金属層 1 1 7 を有しておらず、且つ、正極 1 1 2 と正極側金属層 1 1 8 との間に正極側不活性金属層 1 2 2 が配置されていることを除いて、全固体電池 1 1 0 と同様に構成されている。すなわち、全固体電池 1 2 0 は、負極 1 1 1 及び正極 1 1 2 と、これらの間に配置された固体電解質層 1 1 3 と、負極 1 1 1 に接続された負極集電体 1 1 4 と、正極 1 1 2 に接続された正極集電体 1 1 5 と、を有し、さらに、負極 1 1 1 と負極集電体 1 1 4 との間に配置された負極側金属層 1 2 1 と、正極 1 1 2 と正極集電体 1 1 5 との間に配置された正極側金属層 1 1 8 と、正極側金属層 1 1 8 と正極 1 1 2 との間に配置された正極側不活性金属層 1 2 2 と、を備えている。負極 1 1 1 は、負極活物質 1 1 1 a 及び硫化物固体電解質 1 1 3 a を有し、正極 1 1 2 は、正極活物質 1 1 2 a と、硫化物固体電解質 1 1 3 a と、導電助剤 1 1 2 b と、を有し、固体電解質層 1 1 3 は、硫化物固体電解質 1 1 3 a を有している。全固体電池 1 2 0 において、負極活物質 1 1 1 a はグラファイトであり、正極活物質 1 1 2 a は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ であり、負極側金属層 1 2 1 は Li 箔であり、正極側金属層 1 1 8 は In 箔であり、正極側不活性金属層 1 2 2 は Cu 箔である。

[0047] 全固体電池 1 2 0 において、負極側金属層 1 2 1 を構成している Li は、負極活物質 1 1 1 a と正極活物質 1 1 2 a との間を移動するリチウムイオンが負極活物質 1 1 1 a に吸蔵放出される電位環境（負極電位）において、リチウムイオンと電気化学反応をしない。したがって、全固体電池 1 2 0 を作動させても、負極側金属層 1 2 1 はリチウムイオンを吸蔵放出しないので、負極側金属層 1 2 1 は、不可逆容量を増大させず、且つ、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化がない。また、 Li 箔は、伸び率が 22% よりも大きい。したがって、全固体電池 1 2 0 によれば、負極側金属層 1 2 1 を介して、長時間に亘って、負極 1 1 1 と負極集電体 1 1 4 とを密着させることが可能である。その結果、負極 1 1 1 と正極 1 1 2 との間をリチウムイオンが移動しやすい状態を維持することができる。

さらに、正極側金属層 1 1 8 を構成している In 及び正極側不活性金属層

122を構成しているCuは、リチウムイオンが正極活物質112aに吸蔵放出される電位環境（正極電位）において、リチウムイオンと電気化学反応をしない。全固体電池120を作動させても、正極側金属層118及び正極側不活性金属層122はリチウムイオンを吸蔵放出しないので、正極側金属層118及び正極側不活性金属層122は、不可逆容量を増大させず、且つ、リチウムイオンの吸蔵放出に伴う体積変化がない。また、In箔及びCu箔は柔らかい金属である。このように構成される全固体電池120は、正極側金属層118及び正極側不活性金属層122を介して、長時間に亘って、正極112と正極集電体115とを密着させることが可能である。その結果、負極111と正極112との間をリチウムイオンが移動しやすい状態を維持することができる。

このように、全固体電池120によれば、不可逆容量の増大を抑制しつつ、長時間に亘って、負極111と正極112との間をリチウムイオンが移動しやすい状態を維持することができるので、クーロン効率を向上させることが可能である。

[0048] 2. 3. 全固体電池130

図6に示した全固体電池130は、負極側金属層121に代えて負極側金属層116を有し、且つ、負極側金属層116と負極111との間に負極側不活性金属層117を有することを除いて、全固体電池120と同様に構成されている。すなわち、全固体電池130は、負極111及び正極112と、これらの間に配置された固体電解質層113と、負極111に接続された負極集電体114と、正極112に接続された正極集電体115と、を有し、さらに、負極111と負極集電体114との間に配置された負極側金属層116と、負極側金属層116と負極111との間に配置された負極側不活性金属層117と、正極112と正極集電体115との間に配置された正極側金属層118と、正極側金属層118と正極112との間に配置された正極側不活性金属層122と、を備えている。負極111は、負極活物質111a及び硫化物固体電解質113aを有し、正極112は、正極活物質11

2 a と、硫化物固体電解質 1 1 3 a と、導電助剤 1 1 2 b と、を有し、固体電解質層 1 1 3 は、硫化物固体電解質 1 1 3 a を有している。全固体電池 1 3 0 において、負極活物質 1 1 1 a はグラファイトであり、正極活物質 1 1 2 a は $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ であり、負極側金属層 1 1 6 は In 箔であり、負極側不活性金属層 1 1 7 は Cu 箔であり、正極側金属層 1 1 8 は In 箔であり、正極側不活性金属層 1 2 2 は Cu 箔である。

[0049] 全固体電池 1 3 0 は、負極 1 1 1 から負極集電体 1 1 4 までの構成が、全固体電池 1 1 0 と同様であり、正極 1 1 2 から正極集電体 1 1 5 までの構成が、全固体電池 1 2 0 と同様である。このように構成される全固体電池 1 3 0 では、不可逆容量の増大を抑制しつつ、負極側金属層 1 1 6 及び負極側不活性金属層 1 1 7 を介して、長時間に亘って、負極 1 1 1 と負極集電体 1 1 4 とを密着させることが可能なので、負極 1 1 1 と正極 1 1 2 との間をリチウムイオンが移動しやすい状態を維持することができる。また、不可逆容量の増大を抑制しつつ、正極側金属層 1 1 8 及び正極側不活性金属層 1 2 2 を介して、長時間に亘って、正極 1 1 2 と正極集電体 1 1 5 とを密着させることが可能なので、負極 1 1 1 と正極 1 1 2 との間をリチウムイオンが移動しやすい状態を維持することができる。したがって、全固体電池 1 3 0 によれば、不可逆容量の増大を抑制しつつ、長時間に亘って、負極 1 1 1 と正極 1 1 2 との間をリチウムイオンが移動しやすい状態を維持することができるので、クーロン効率を向上させることが可能である。

[0050] このように、負極側不活性金属層及び正極側不活性金属層から選択された一方を有する形態であっても、これらの両方を有する形態であっても、クーロン効率を向上させることが可能な全固体電池を提供できる。

[0051] 2. 4. 負極、負極集電体、正極、正極集電体及び固体電解質層

第 2 実施形態に係る本発明において、負極、負極集電体、正極、正極集電体及び固体電解質層は、上記の第 1 実施形態に係る本発明における負極、負極集電体、正極、正極集電体及び固体電解質層と同様の形態とすることができる。

[0052] 2. 5. 負極側金属層及び正極側金属層

第2実施形態に係る本発明において、負極側金属層や正極側金属層は、伸び率が22%以上である金属を含んでいれば良い。そのような金属としては、Li、In、Zn、Al、Yb、Cd、Gd、Ca、Au、Ag、Cr、Sm、Dy、Zr、Sn、Ce、Tl、W、Ta、Ti、Fe、Tb、Cu、Th、Pb、Nb、Ni、Nd、Pt、V、Hf、Pd、Pr、Pm、Mn、Mo、La、Re等を例示することができる。また、Liなどのアルカリ金属は柔らかいことが知られており、これらも例示できる。

[0053] 2. 6. 負極側不活性金属層

第2実施形態に係る本発明において、負極側不活性金属層は、負極電位において金属イオンと電気化学反応しない金属を用いることができる。負極電位において金属イオンと電気化学反応しない金属は、負極活物質に応じて選択することができる。例えば、負極活物質がグラファイトである場合、負極側不活性金属層に用いることが可能な金属としては、Li、Cu、Au、Ti、Fe、Nb、Ni等を例示することができる。このほか、例えば、負極活物質が $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ である場合、負極側不活性金属層に用いることが可能な金属としては、Li、Cu、Au、Ti、Fe、Nb、Ni、In、Zn、Al、Ca、Ag、Zr、Sn、Pt等を例示することができる。

[0054] 2. 7. 正極側不活性金属層

第2実施形態に係る本発明において、正極側不活性金属層は、正極電位において金属イオンと電気化学反応しない金属を用いることができる。正極電位において金属イオンと電気化学反応しない金属は、正極活物質に応じて選択することができる。例えば、正極活物質が LiCoO_2 や $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ である場合、正極側不活性金属層に用いることが可能な金属としては、Li、In、Zn、Al、Ca、Zr、Sn、W、Ti、Fe、Nb、Ni、V、Pd、Mn、Mo等を例示することができる。

[0055] 3. 補足事項

第1実施形態及び第2実施形態に係る本発明に関する上記説明では図示を

省略したが、本発明の全固体電池は、全固体電池に使用可能な公知の外装体に收容された状態で使用することができる。そのような外装体としては、公知のラミネートフィルムや金属製の筐体等を例示することができる。

[0056] また、第1実施形態及び第2実施形態に係る本発明に関する上記説明では、全固体電池がリチウムイオン二次電池である形態を例示したが、本発明は当該形態に限定されない。本発明の全固体電池は、負極と正極との間を、リチウムイオン以外のイオンが移動する形態であっても良い。そのようなイオンとしては、ナトリウムイオンやカリウムイオン等を例示することができる。リチウムイオン以外のイオンが移動する形態とする場合、負極活物質、正極活物質、及び、固体電解質は、移動するイオンに応じて適宜選択すれば良い。また、選択された負極活物質に応じて、負極側金属層や負極側不活性金属層に用いる金属を選択すれば良く、選択された正極活物質に応じて、正極側金属層や正極側不活性金属層に用いる金属を選択すれば良い。

また、本発明において、伸び率とは、例えば、JIS Z 2241に規定されている「伸び(%)」とすることができる。また、「伸び率が22%以上である金属」とは、例えば、In、及び、Inよりも柔らかい金属からなる群より選択した金属とすることができる。

実施例

[0057] 1. 第1実施形態

[試料の作製]

<実施例1>

・正極合材

正極活物質には、三元系層状正極活物質 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (日亜化学工業株式会社製、平均粒径 (D_{50}) = $4 \sim 6 \mu\text{m}$) を用いた。この表面に、転動流動コーティング装置 (MP-01、パウレック社製) を用いて、厚さ 10 nm の LiNbO_3 層 (被覆層) を形成した。

被覆層を形成した正極活物質と、硫化物固体電解質 ($30 \text{ LiI} \cdot 70 (0.07 \text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.68 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25 \text{ P}_2\text{S}_5 \text{ ガラス})$) と、導電助

剤（気相成長炭素繊維）とを、重量比で、被覆層を形成した正極活物質：硫化物固体電解質：導電助剤＝73：24：3の割合で混合することにより、正極合材を得た。

[0058] ・負極合材

負極活物質には、天然黒鉛（三菱化学株式会社製、平均粒径（ D_{50} ）＝10 μm ）を用いた。この天然黒鉛と、硫化物固体電解質（30LiI・70（0.07Li₂O・0.68Li₂S・0.25P₂S₅ガラス））とを、重量比で、天然黒鉛：硫化物固体電解質＝50：50の割合で混合することにより、負極合材を得た。

[0059] ・固体電解質

LiI（アルドリッチ社製、純度99.9%）、Li₂O（株式会社高純度化学研究所製、純度99%）、Li₂S（日本化学工業株式会社製、純度99.9%）、及び、P₂S₅（アルドリッチ社製、純度99%）を出発原料として、これらを、30LiI・70（0.07Li₂O・0.68Li₂S・0.25P₂S₅）の組成比（mol比）となるように、それぞれ秤量した。そして、秤量したLiI、Li₂S、及び、P₂S₅を混合することにより、混合物を得た。次いで、この混合物を遊星型ボールミルの容器（ZrO₂製）に投入し、脱水ヘプタン（関東化学株式会社製）を投入し、さらにZrO₂ボールを投入した後、容器を完全に密閉した（Ar雰囲気）。この容器を遊星型ボールミル機（フリッチュ製P7）に取り付け、台盤回転数毎分500回転で、1時間処理及び15分休止のメカニカルミリングを20回行った。その後、遊星型ボールミルの上記容器へ、秤量した上記Li₂Oを投入し、容器を完全に密閉した（Ar雰囲気）。この容器を遊星型ボールミル機（フリッチュ製P7）に取り付け、台盤回転数毎分500回転で、1時間処理及び15分休止のメカニカルミリングを20回行った。その後、得られた試料を、ヘプタンを除去するように乾燥することにより、ガラス状の硫化物固体電解質を得た。得られた硫化物固体電解質の組成は、30LiI・70（0.07Li₂O・0.68Li₂S・0.25P₂S₅）であった。なお、ここでは、L

LiI 、 Li_2S 、及び、 P_2S_5 についてボールミル処理を行った後に、 Li_2O を加えてさらにボールミル処理を行ったが、例えば、秤量した全ての出発原料を混合することにより作製した混合物について、1時間処理及び15分休止のメカニカルミリングを40回行うことにより、ガラス状の硫化物固体電解質を作製することも可能である。

[0060] ・集電体

負極集電体及び正極集電体には、ステンレス鋼（SUS）を用いた。

[0061] ・金属層

In箔（株式会社ニラコ製、厚さ $100\mu\text{m}$ ）及びLi箔（本荘ケミカル株式会社製、厚さ $250\mu\text{m}$ ）を用いた。

[0062] ・容器

ガラス製の密閉容器を用いた。容器内は、乾燥Ar雰囲気とした。

[0063] ・全固体電池の作製

マコール製のシリンダの中に、 80mg の硫化物固体電解質（ $30\text{LiI} \cdot 70(0.07\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.68\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ ）を入れ、その後、 98MPa でプレスした。次に、シリンダ内の硫化物固体電解質の上に、 17.8mg の正極合材を入れ、その後、 98MPa でプレスすることにより、正極を作製した。次に、シリンダ内の硫化物固体電解質（正極が配置されていない側）の上に、 15.0mg の負極合材を入れ、その後、 392MPa でプレスすることにより、負極を作製した。次に、シリンダ内の正極の表面にIn箔を入れ、さらにその表面にSUS製の正極集電体を入れ、シリンダ内の負極の表面にLi箔を入れ、さらにその表面にSUS製の負極集電体を入れた後、 98MPa でプレスすることにより、図1に示した全固体電池10と同様の形態の積層体を作製した。この積層体を、乾燥Ar雰囲気にしたガラス製の密閉容器内へと収容することにより、実施例1の全固体電池を作製した。なお、この後、ボルト締結等による加圧は一切行わなかった。

[0064] <実施例2>

負極と負極集電体との間、及び、正極と正極集電体との間に、 Li 箔を配置したほかは、実施例1と同様にして、実施例2の全固体電池を作製した。実施例2の全固体電池も、この後、ボルト締結等による加圧は一切行わなかった。

[0065] <実施例3>

・負極合材

負極活物質には、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いた。この $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と、硫化物固体電解質（ $30\text{LiI} \cdot 70(0.07\text{Li}_2\text{O} \cdot 0.68\text{Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{P}_2\text{S}_5)$ ガラス）と、導電助剤（アセチレンブラック、電気化学工業株式会社製）とを、重量比で、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ：硫化物固体電解質：導電助剤＝27：64：9の割合で混合することにより、負極合材を得た。

次に、12mgの正極合材を使用したほかは実施例1と同様にして、シリンダ内の硫化物固体電解質の上に正極を形成した。また、得られた負極合材25mgをシリンダ内の硫化物固体電解質（正極が配置されていない側）の上に入れ、その後、392MPaでプレスすることにより負極を作製した。さらに、負極と負極集電体との間、及び、正極と正極集電体との間に、 In 箔を配置したほかは、実施例1と同様にして（より具体的には、負極合材及びその使用量、正極合材の使用量、並びに、負極側及び正極側に In 箔を配置した構成のほかは、実施例1と同様にして）、実施例3の全固体電池を作製した。実施例3の全固体電池も、この後、ボルト締結等による加圧は一切行わなかった。

[0066] <参考例>

負極と負極集電体との間、及び、正極と正極集電体との間に、 In 箔を配置したほかは、実施例1と同様にして、参考例の全固体電池を作製した。参考例の全固体電池も、この後、ボルト締結等による加圧は一切行わなかった。

[0067] [充放電測定]

得られた全固体電池について、25℃でCC充放電測定を行った。充放電

測定条件を表 1 に示す。

[0068] [表1]

(表1)

	電流密度 [mA/cm ²]	電位範囲 [V]
実施例1	0.2	3.0～4.37
実施例2	0.2	3.0～4.1
実施例3	0.1	1.5～2.6
参考例	0.2	3.0～4.1

[0069] [結果]

図 7 に、1 サイクル目の充放電曲線を示す。図 7 に示したように、実施例 1 の全固体電池では、三元系層状正極活物質の電位（正極電位）と天然黒鉛の電位（負極電位）との電位差である約 3.7 V で、充電プラトーが確認された。また、実施例 2 の全固体電池では、充電時に 2 V 付近で不明な充電容量が観測されたものの、三元系層状正極活物質の電位（正極電位）と天然黒鉛の電位（負極電位）との電位差である約 3.7 V で、充電プラトーが確認された。2 V 付近で観測された反応は、正極活物質と Li との反応に起因すると推測される。また、実施例 3 の全固体電池では、三元系層状正極活物質の電位（正極電位）と $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の電位（負極電位）との電位差である約 2.2 V で、充電プラトーが確認された。

これに対し、参考例の全固体電池では、三元系層状正極活物質の電位（正極電位）と天然黒鉛の電位（負極電位）との電位差である約 3.7 V ではなく、約 3.2 V で、充電プラトーが確認された。 In の反応電位は天然黒鉛の反応電位よりも約 0.5 V 高いため、参考例の全固体電池では、負極と負極集電体との間に配置した In 箔が充電反応に寄与したと考えられる。

[0070] 図 8 に、放電比容量のサイクル特性を示す。負極電位においてリチウムイオンと電気化学反応をしない負極側金属層を用いた実施例 1～3 の全固体電池では、1 サイクル目から 5 サイクル目までの間で、大きな容量減少は見られなかった。これに対し、負極電位においてリチウムイオンと電気化学反応

をする負極側金属層を用いた参考例の全固体電池では、1サイクル目から5サイクル目までの間で、大きな容量減少が観測された。

[0071] 図9に、充放電サイクル時の放電容量維持率を示す。ここで、1サイクル目の放電比容量を D_1 、 X サイクル目($X \geq 1$)の放電比容量を D_X とするとき、放電容量維持率 D [%] は、 $D = 100 \times D_X / D_1$ で求めることができる。図9に示したように、負極電位においてリチウムイオンと電気化学反応をしない負極側金属層を用いた実施例1～3の全固体電池では、1サイクル目から5サイクル目までの間で、放電容量維持率に大きな変化は見られなかった。これに対し、負極電位においてリチウムイオンと電気化学反応をする負極側金属層を用いた参考例の全固体電池では、1サイクル目から5サイクル目までの間で、放電容量維持率が大きく減少した。なお、5サイクル目における各全固体電池の放電容量維持率は、実施例1の全固体電池が98%、実施例2の全固体電池が84%、及び、実施例3の全固体電池が110%であったのに対し、参考例の全固体電池は36%であった。

[0072] 以上より、第1実施形態に係る本発明によれば、サイクル特性を向上させることが可能な、全固体電池を提供できることが確認された。また、ボルト締結による加圧等を一切行わなかったにもかかわらず、実施例1～3の全固体電池は、良好なサイクル特性を示した。この結果から、第1実施形態に係る本発明の全固体電池は、使用時に全固体電池を拘束しなくても良好な充放電サイクル特性を発現できることが確認された。

[0073] 2. 第2実施形態

[試料の作製]

<実施例4>

・正極合材

実施例1～3と同様の正極合材を用いた。

[0074] ・負極合材

実施例1～3と同様の負極合材を用いた。

[0075] ・固体電解質

実施例 1 ～ 3 と同様の固体電解質を用いた。

[0076] ・集電体

実施例 1 ～ 3 と同様の負極集電体及び正極集電体を用いた。

[0077] ・負極側金属層及び正極側金属層

何れも、 In 箔（株式会社ニラコ製、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。

[0078] ・負極側不活性金属層

Cu 箔（厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いた。

[0079] ・容器

ガラス製の密閉容器を用いた。容器内は、乾燥 Ar 雰囲気とした。

[0080] ・全固体電池の作製

マコール製のシリンダの中に、 80 mg の硫化物固体電解質（ $30\text{ LiI} \cdot 70 (0.07\text{ Li}_2\text{O} \cdot 0.68\text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25\text{ P}_2\text{S}_5)$ ）を入れ、その後、 98 MPa でプレスした。次に、シリンダ内の硫化物固体電解質の上に、 17.8 mg の正極合材を入れ、その後、 98 MPa でプレスすることにより、正極を作製した。次に、シリンダ内の硫化物固体電解質（正極が配置されていない側）の上に、 15.0 mg の負極合材を入れ、その後、 392 MPa でプレスすることにより、負極を作製した。次に、シリンダ内の正極の表面に In 箔を入れ、さらにその表面に SUS 製の正極集電体を入れた。さらに、シリンダ内の負極の表面に Cu 箔を入れ、さらにその表面に In 箔を入れ、さらにその表面に SUS 製の負極集電体を入れた。その後、 98 MPa でプレスすることにより、図 1 に示した全固体電池 10 と同様の形態の積層体を作製した。この積層体を、乾燥 Ar 雰囲気にしたガラス製の密閉容器内へと収容することにより、実施例 4 の全固体電池を作製した。なお、この後、ボルト締結等による加圧は一切行わなかった。

[0081] <比較例>

負極側に Cu 箔を用いなかったほかは、実施例 4 と同様にして、比較例の全固体電池を作製した。比較例の全固体電池も、この後、ボルト締結等による加圧は一切行わなかった。

[0082] [充放電測定]

実施例4の全固体電池及び比較例の全固体電池について、25℃でCC充放電測定を行った。実施例4の全固体電池は電位範囲を3.0～4.37Vとし、比較例の全固体電池は電位範囲を3.0～4.1Vとした。

[0083] [結果]

図10に、1サイクル目の充放電曲線を示す。図10に示したように、実施例4の全固体電池では、三元系層状正極活物質の電位（正極電位）と天然黒鉛の電位（負極電位）との電位差である約3.7Vで、充電プラトーが確認された。これに対し、比較例の全固体電池では、三元系層状正極活物質の電位（正極電位）と天然黒鉛の電位（負極電位）との電位差である約3.7Vではなく、約3.1Vで、充電プラトーが確認された。Inの反応電位は天然黒鉛の反応電位よりも約0.5V高いため、比較例の全固体電池では、天然黒鉛と三元系層状正極活物質ではなく、Inと三元系層状正極活物質が充放電反応していると考えられる。

[0084] 表2に、1サイクル目の充放電比容量及びクーロン効率を示す。また、図11に、1サイクル目のクーロン効率を示す。

[0085] [表2]

(表2)

	充電比容量 [mAh/g]	放電比容量 [mAh/g]	クーロン効率 [%]
実施例4	155	134	86
比較例	217	113	52

[0086] 表2及び図11に示したように、実施例4の全固体電池では、86%という高いクーロン効率を示した。これに対し、比較例の全固体電池では、52%という低いクーロン効率であった。比較例の全固体電池は、実施例4の全固体電池よりも充電比容量が大きかったことから、比較例の全固体電池ではInが充電反応に寄与したと考えられる。これに対し、負極とIn箔との間にCu箔を配置した実施例4の全固体電池では、Cu箔を配置することに

よって I_n の充放電反応を防ぎ、 I_n 箔の体積変化が抑制された結果、クーロン効率を向上させることができたと考えられる。

[0087] 以上より、第2実施形態に係る本発明によれば、クーロン効率を向上させることが可能な、全固体電池を提供できることが確認された。また、ボルト締結による加圧等を一切行わなかったにもかかわらず、実施例4の全固体電池は、良好なクーロン効率を示した。この結果から、第2実施形態に係る本発明の全固体電池は、使用時に全固体電池を拘束しなくても良好な充放電特性を発現できることが確認された。

符号の説明

[0088] 10、20、30…全固体電池

11…負極

11a…負極活物質

12…正極

12a…正極活物質

12b…導電助剤

13…固体電解質層

13a…硫化物固体電解質

14…負極集電体

15…正極集電体

16…負極側金属層（金属層）

17…正極側金属層（金属層）

110、120、130…全固体電池

111…負極

111a…負極活物質

112…正極

112a…正極活物質

112b…導電助剤

113…固体電解質層

- 1 1 3 a …硫化物固体電解質
- 1 1 4 …負極集電体
- 1 1 5 …正極集電体
- 1 1 6 …負極側金属層（金属層）
- 1 1 7 …負極側不活性金属層
- 1 1 8 …正極側金属層（金属層）
- 1 2 1 …負極側金属層（金属層）
- 1 2 2 …正極側不活性金属層

請求の範囲

[請求項1] 負極活物質を有する負極、及び、正極活物質を有する正極と、これらの間に配置された固体電解質層と、前記負極に接続された負極集電体、及び、前記正極に接続された正極集電体と、を有し、

前記負極と前記負極集電体との間、及び／又は、前記正極と前記正極集電体との間に、金属層が配置され、

前記金属層が、前記負極と前記負極集電体との間に配置された負極側金属層である場合には、前記負極活物質に金属イオンが吸蔵放出される電位環境において前記金属イオンと電気化学反応せず、且つ、伸び率が22%以上である金属が、前記負極側金属層に用いられ、

前記金属層が、前記正極と前記正極集電体との間に配置された正極側金属層である場合には、前記正極活物質に金属イオンが吸蔵放出される電位環境において前記金属イオンと電気化学反応せず、且つ、伸び率が22%以上である金属が、前記正極側金属層に用いられている、全固体電池。

[請求項2] 負極活物質を有する負極、及び、正極活物質を有する正極と、これらの間に配置された固体電解質層と、前記負極に接続された負極集電体、及び、前記正極に接続された正極集電体と、を有し、

前記負極と前記負極集電体との間、及び／又は、前記正極と前記正極集電体との間に、金属層が配置され、

前記金属層が、前記負極と前記負極集電体との間に配置された負極側金属層である場合、該負極側金属層に、伸び率が22%以上である金属が含まれ、且つ、前記負極側金属層と前記負極との間に、負極側不活性金属層が配置され、

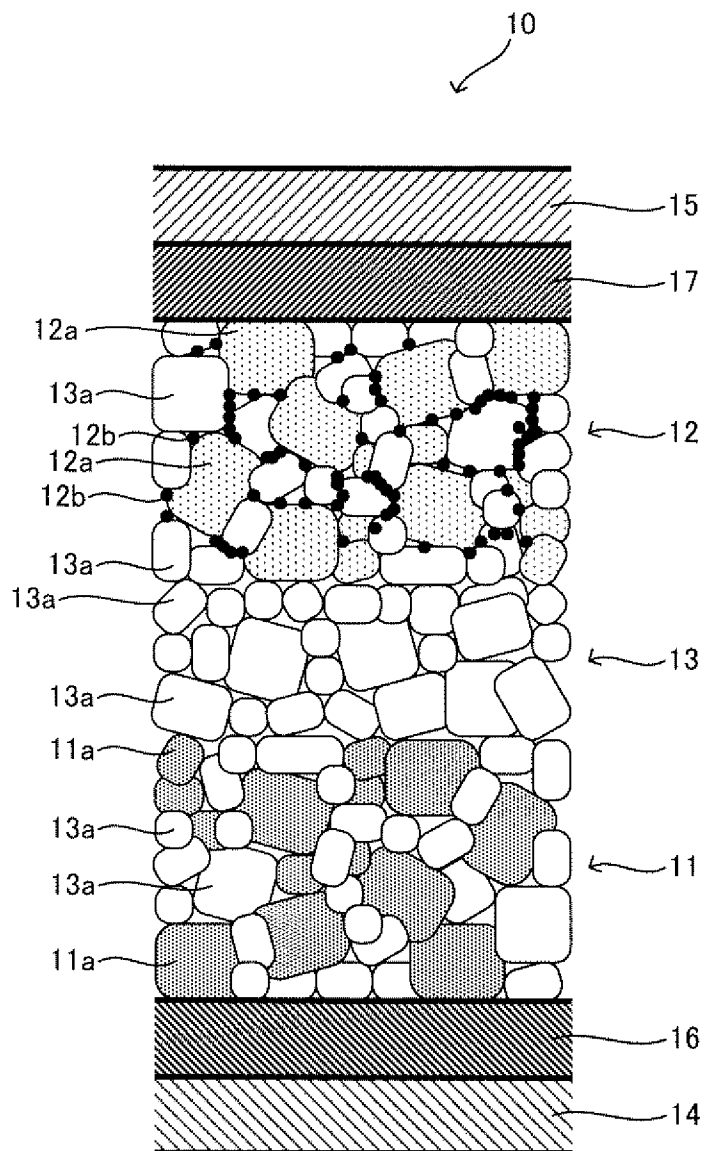
前記負極側不活性金属層に、前記負極活物質に金属イオンが吸蔵放出される電位環境において前記金属イオンと電気化学反応しない金属が用いられ、

前記金属層が、前記正極と前記正極集電体との間に配置された正極

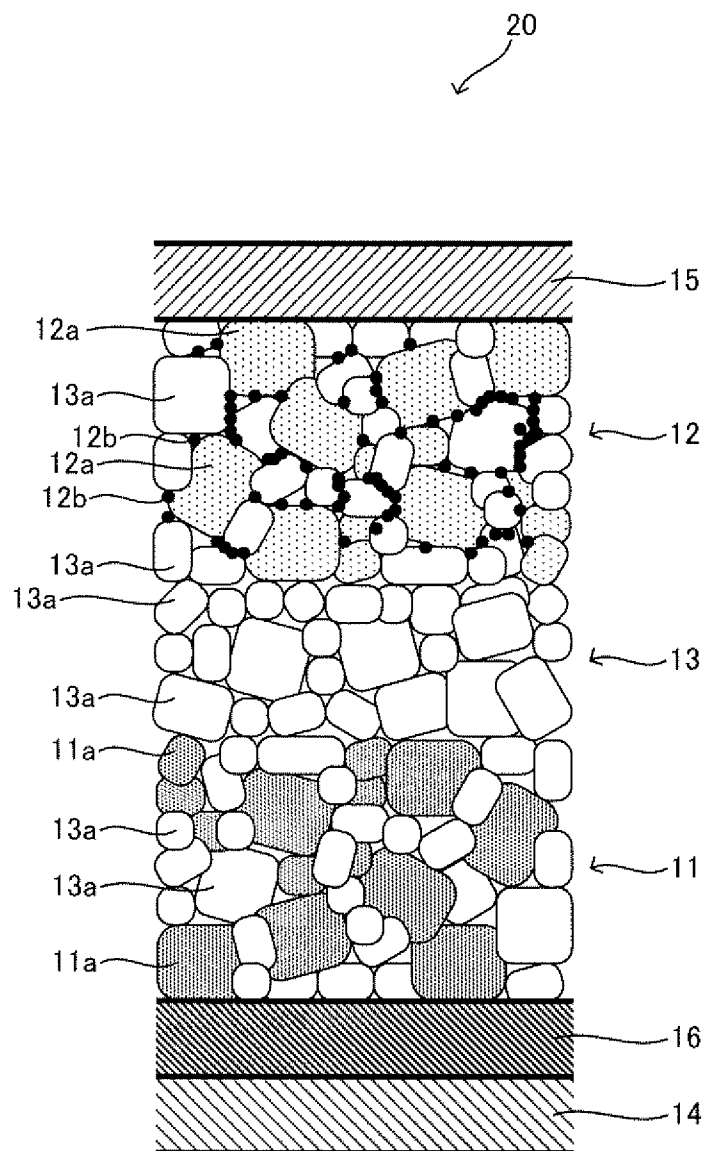
側金属層である場合、該正極側金属層に、伸び率が22%以上である金属が含まれ、且つ、前記正極側金属層と前記正極との間に、正極側不活性金属層が配置され、

前記正極側不活性金属層に、前記正極活物質に金属イオンが吸蔵放出される電位環境において前記金属イオンと電気化学反応しない金属が用いられている、全固体電池。

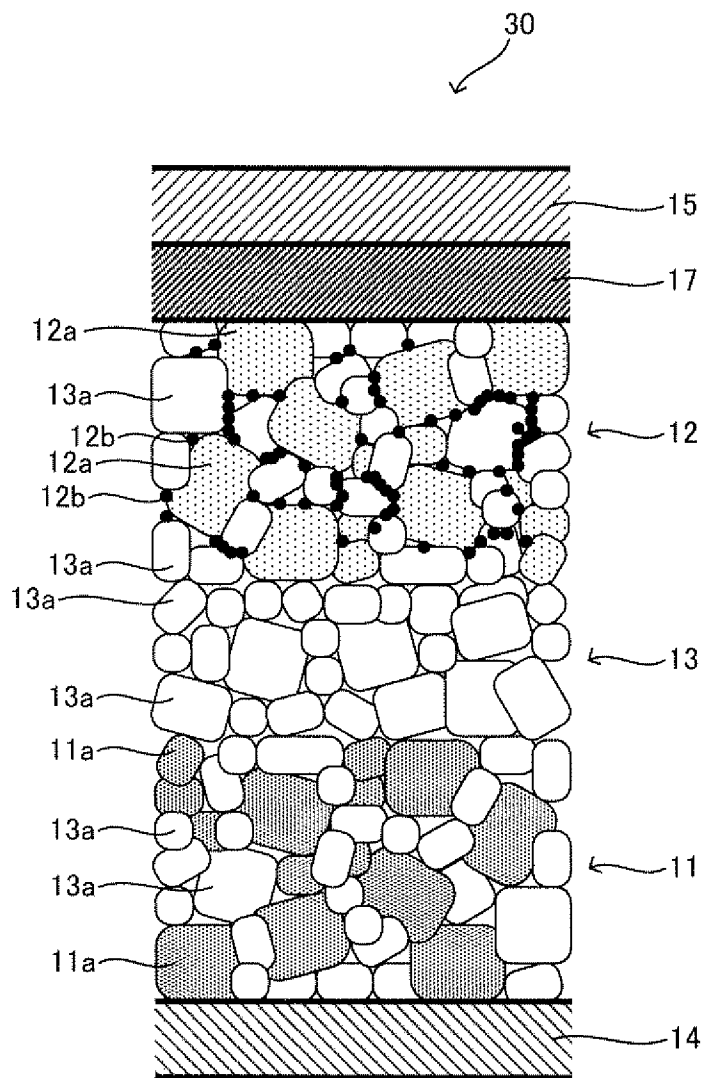
[図1]



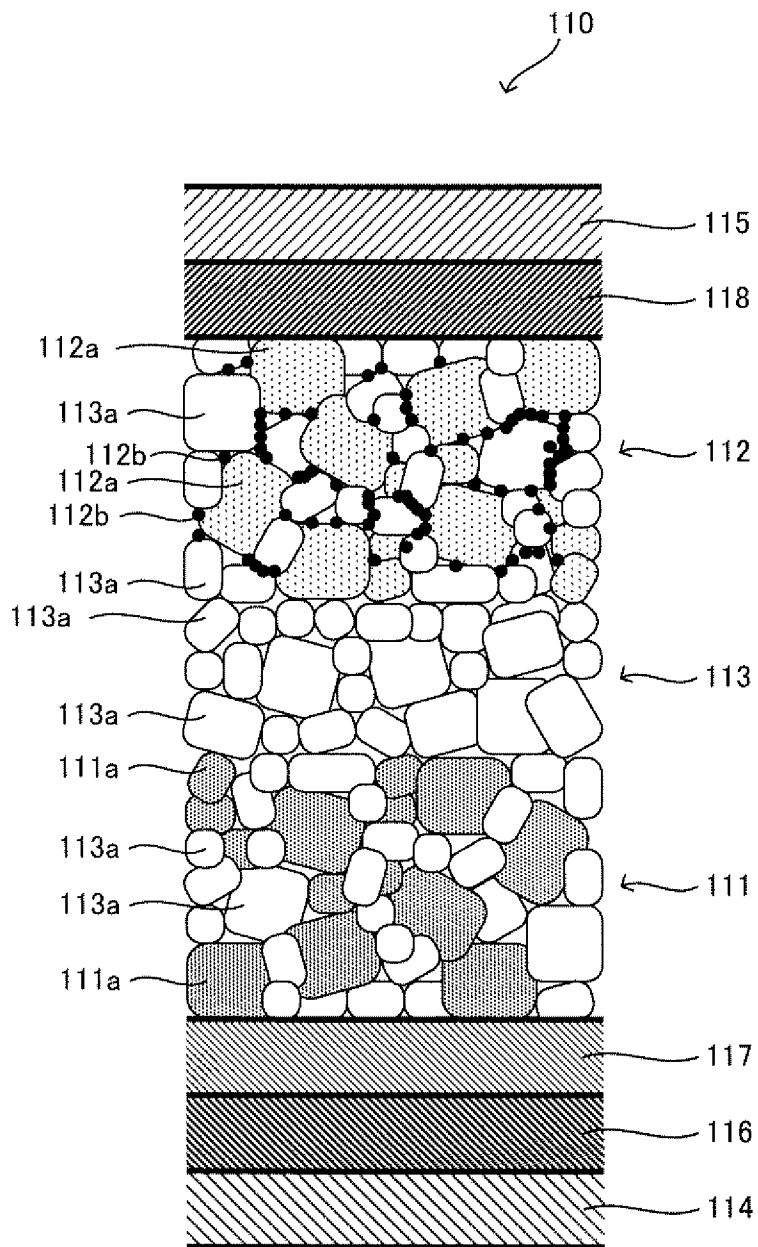
[図2]



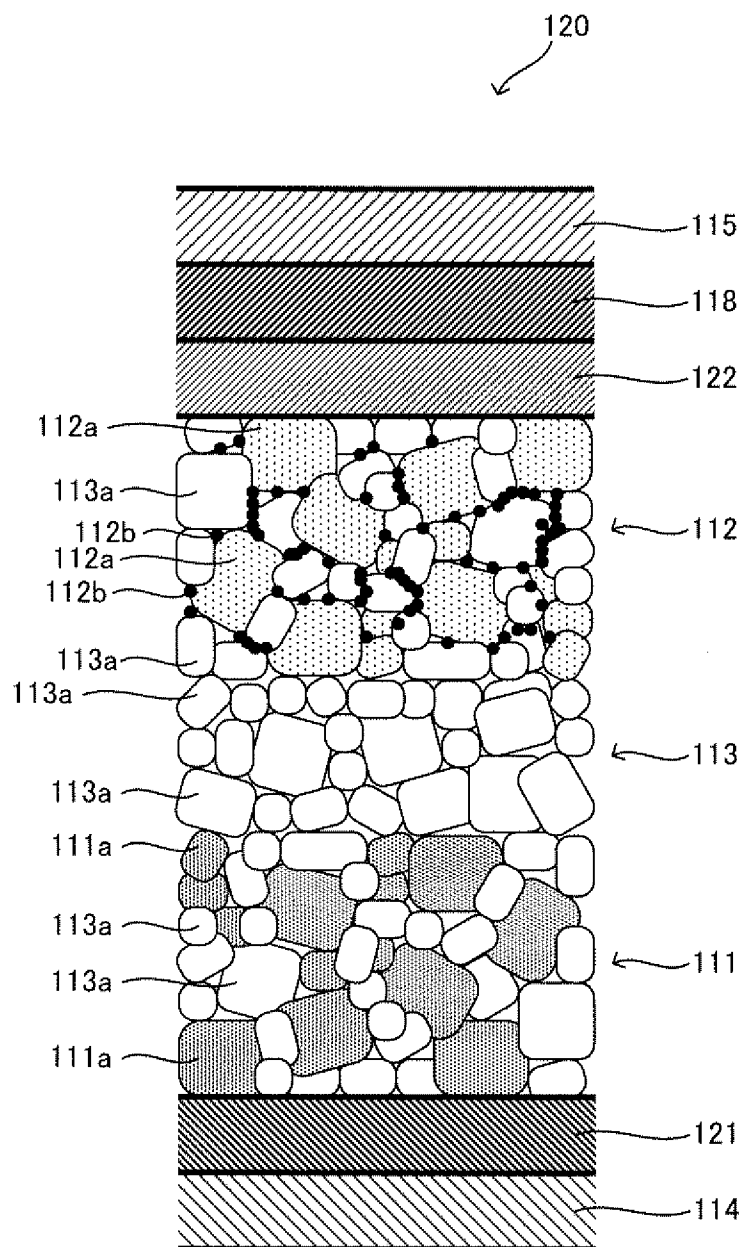
[図3]



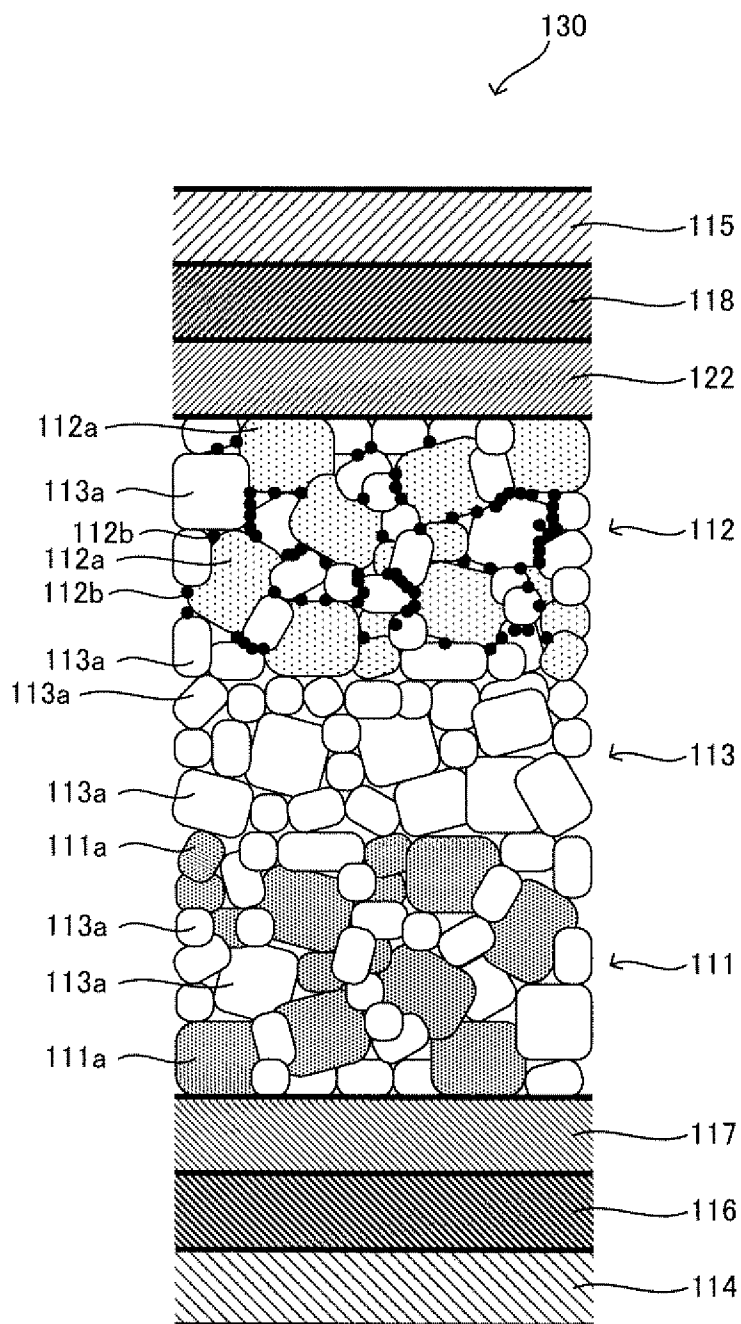
[図4]



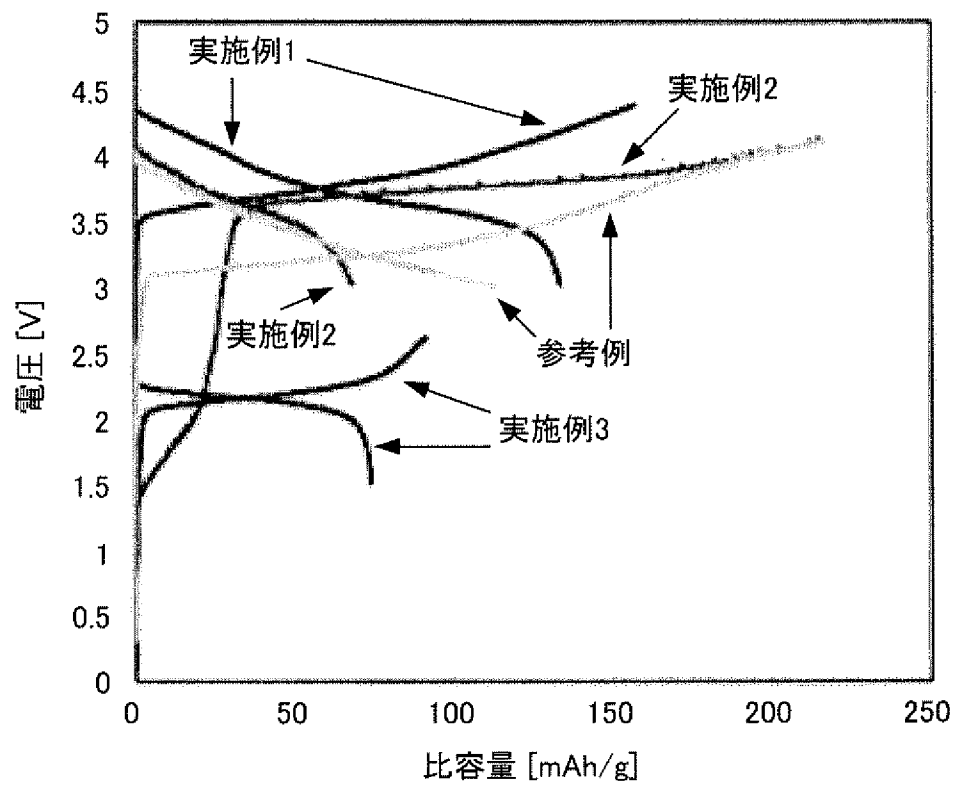
[図5]



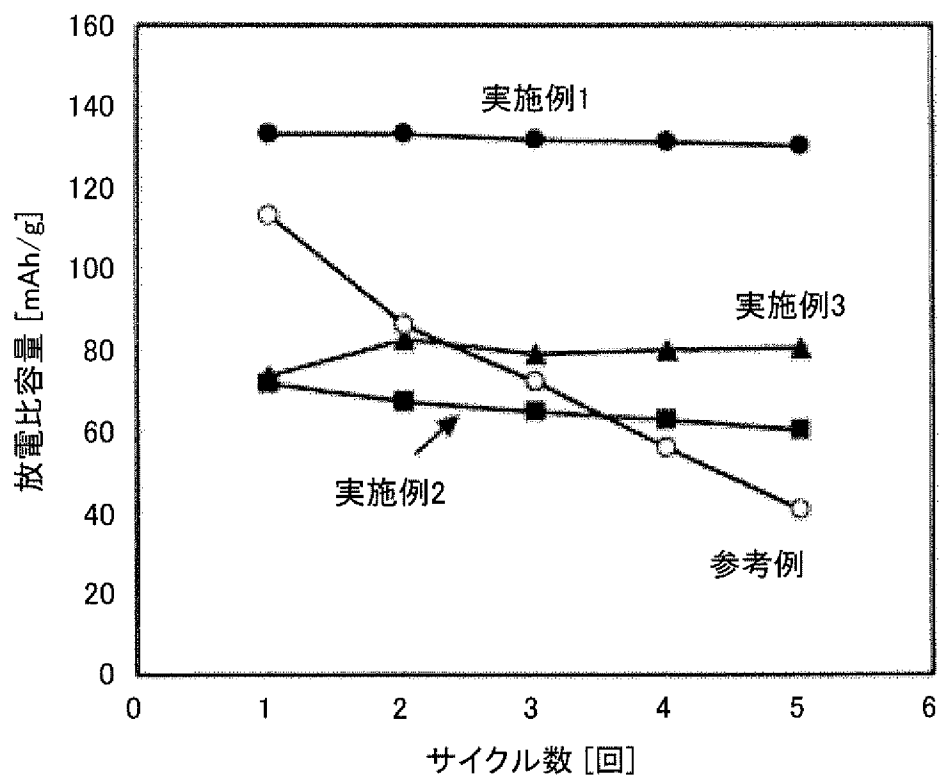
[図6]



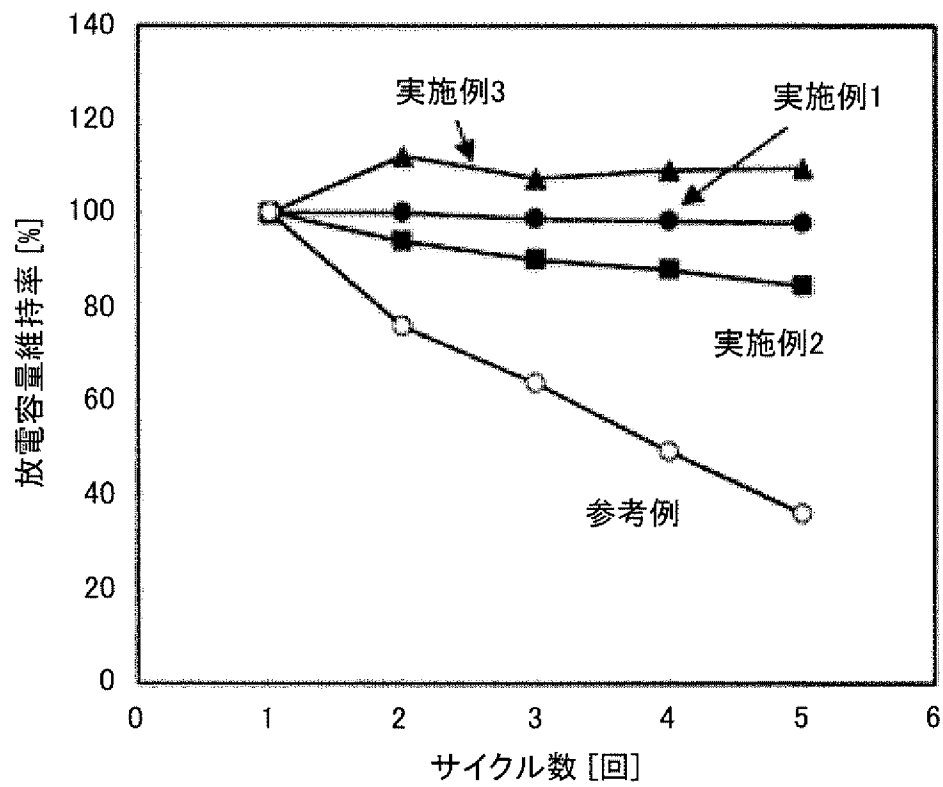
[図7]



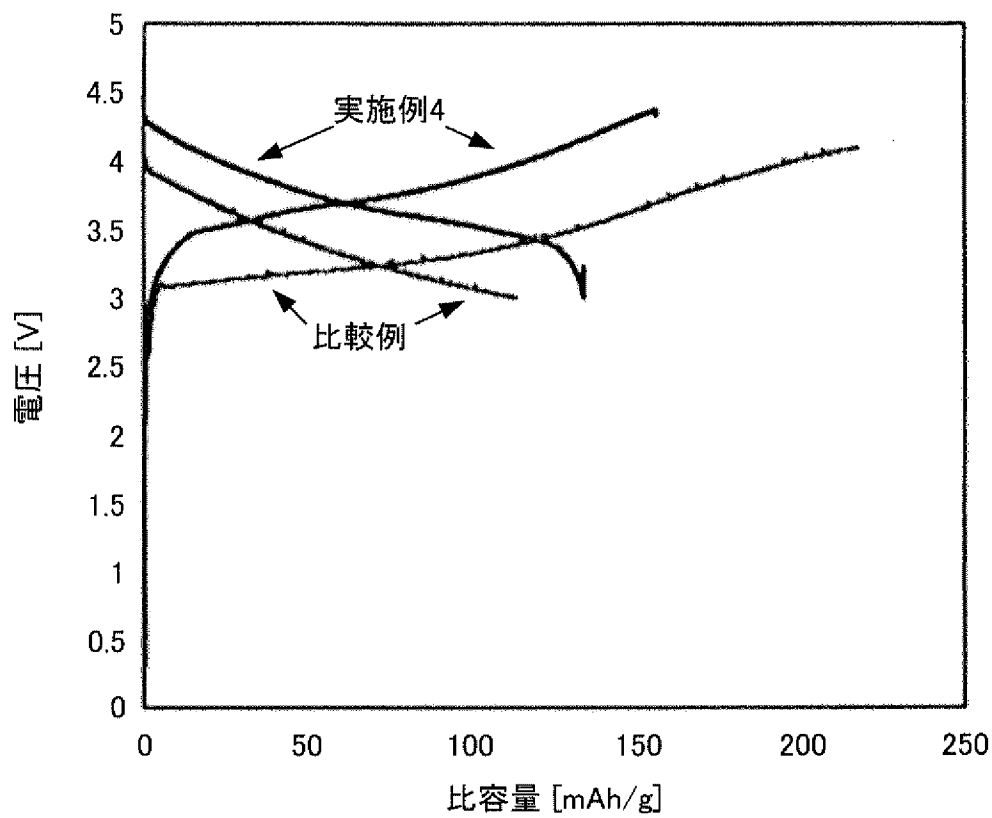
[図8]



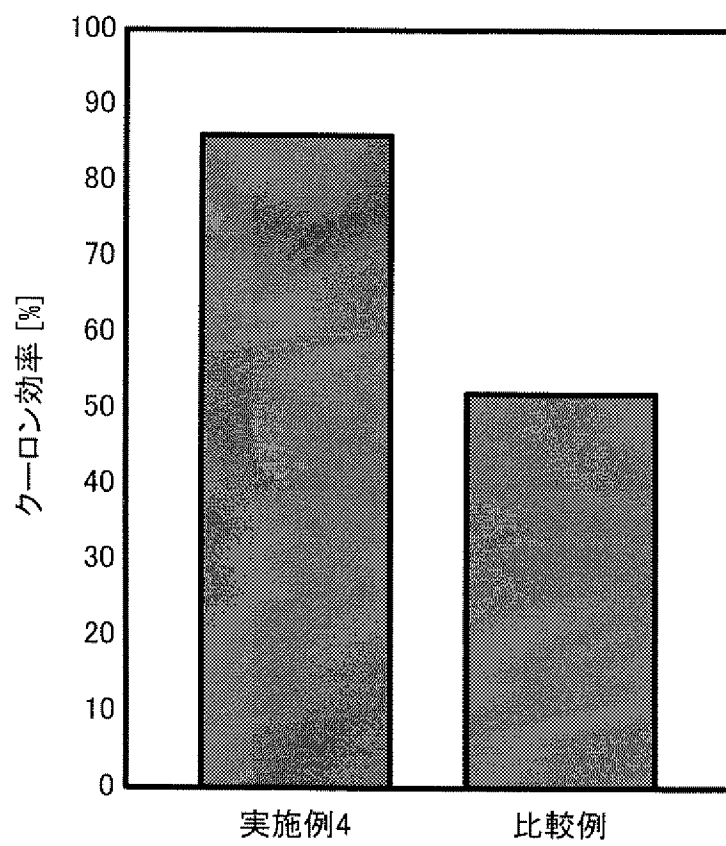
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/074318

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/66, H01M10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2012-59497 A (Sony Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), claims 1, 2; paragraphs [0019] to [0026], [0048] to [0074] & US 2012/0058385 A1 & CN 102403512 A	1 2
X A	JP 2009-187682 A (Ulvac, Inc.), 20 August 2009 (20.08.2009), claim 5; paragraph [0069] (Family: none)	1 2
X A	JP 2009-181921 A (Ohara Inc.), 13 August 2009 (13.08.2009), paragraphs [0077], [0078] & US 2009/0197182 A1 & EP 2086038 A1	1 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
05 December, 2014 (05.12.14)

Date of mailing of the international search report
16 December, 2014 (16.12.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/074318

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-243468 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 01 December 2011 (01.12.2011), paragraphs [0025] to [0045] (Family: none)	1 2
X A	JP 2013-125750 A (Samsung Electronics Co., Ltd., Mie University), 24 June 2013 (24.06.2013), claims 1, 15; paragraphs [0120] to [0143] & US 2013/0149616 A1 & KR 10-2013-0067139 A & CN 103165864 A	1 2
A	JP 2012-9209 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 12 January 2012 (12.01.2012), claims 1, 2, 5; paragraphs [0098] to [0144] (Family: none)	1, 2
A	JP 2008-198593 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 28 August 2008 (28.08.2008), claims 1 to 5 & US 2008/0171264 A1	1, 2
A	JP 61-163564 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 24 July 1986 (24.07.1986), claims (Family: none)	1, 2
A	JP 2005-174924 A (Samsung SDI Co., Ltd.), 30 June 2005 (30.06.2005), entire text & US 2005/0118507 A1 & KR 10-2005-0052920 A & CN 1624954 A	1, 2
A	JP 2003-115293 A (NEC Corp.), 18 April 2003 (18.04.2003), entire text (Family: none)	1, 2

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/66, H01M10/052

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2012-59497 A（ソニー株式会社）2012.03.22, 【請求項1】、【請求項2】、【0019】－【0026】、【0048】－【0074】 & US 2012/0058385 A1 & CN 102403512 A	1 2
X A	JP 2009-187682 A（株式会社アルバック）2009.08.20, 【請求項5】、【0069】（ファミリーなし）	1 2
X A	JP 2009-181921 A（株式会社オハラ）2009.08.13, 【0077】、【0078】 & US 2009/0197182 A1 & EP 2086038 A1	1 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 5 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 6 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

瀧 恭子

4 X

3 5 5 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2011-243468 A (住友電気工業株式会社) 2011.12.01, 【0025】－【0045】 (ファミリーなし)	1 2
X A	JP 2013-125750 A (三星電子株式会社、国立大学法人三重大学) 2013.06.24, 【請求項1】、【請求項15】、【0120】－【0143】 & US 2013/0149616 A1 & KR 10-2013-0067139 A & CN 103165864 A	1 2
A	JP 2012-9209 A (日産自動車株式会社) 2012.01.12, 【請求項1】、【請求項2】、【請求項5】、【0098】－【0144】 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2008-198593 A (三洋電機株式会社) 2008.08.28, 【請求項1】－【請求項5】 & US 2008/0171264 A1	1, 2
A	JP 61-163564 A (三洋電機株式会社) 1986.07.24, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2
A	JP 2005-174924 A (三星エスディアイ株式会社) 2005.06.30, 全文 & US 2005/0118507 A1 & KR 10-2005-0052920 A & CN 1624954 A	1, 2
A	JP 2003-115293 A (日本電気株式会社) 2003.04.18, 全文 (ファミリーなし)	1, 2