

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5239375号
(P5239375)

(45) 発行日 平成25年7月17日(2013.7.17)

(24) 登録日 平成25年4月12日(2013.4.12)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/0562 (2010.01)	HO 1 M 10/0562
HO 1 M 4/80 (2006.01)	HO 1 M 4/80 Z
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A
HO 1 M 4/13 (2010.01)	HO 1 M 4/13
HO 1 M 4/139 (2010.01)	HO 1 M 4/139

請求項の数 10 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-32824 (P2008-32824)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成20年2月14日(2008.2.14)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2009-193802 (P2009-193802A)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(43) 公開日	平成21年8月27日(2009.8.27)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
審査請求日	平成22年8月18日(2010.8.18)	(72) 発明者	濱 重規 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		(72) 発明者	小谷 幸成 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 全固体電池およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極集電体、正極層、固体電解質層、負極層および負極集電体がこの順で配置され、前記正極層と前記固体電解質層および前記負極層の少なくとも一つとが、硫化物系固体電解質を含有し、

前記正極集電体は、導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極集電体形成用材料を圧粉してなり、

前記正極層は、正極活物質粉末、および、導電性を有し、硫化水素と反応する金属粉末を含有する正極層形成用材料を圧粉してなり、

前記正極集電体形成用粉末が、S U S粉末であることを特徴とする全固体電池。

10

【請求項2】

前記金属粉末が、S U S粉末、M g粉末、F e粉末、A l粉末、M n粉末、Z n粉末またはC u粉末であることを特徴とする請求項1に記載の全固体電池。

【請求項3】

正極集電体、正極層、固体電解質層、負極層および負極集電体がこの順で配置され、前記正極集電体は、導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極集電体形成用材料を圧粉してなり、

前記正極層は、正極活物質粉末、および、前記導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極層形成用材料を圧粉してなり、

前記正極層に含まれる前記導電性を有する正極集電体形成用粉末の割合が、厚さ方向に

20

において、前記正極集電体に向かう方向で増加し、

前記正極集電体形成用粉末が、S U S粉末であることを特徴とする全固体電池。

【請求項 4】

前記正極層、前記固体電解質層および前記負極層の少なくとも一つが、硫化物系固体電解質を含有することを特徴とする請求項 3 に記載の全固体電池。

【請求項 5】

前記正極層上に形成され、固体電解質粉末を圧粉してなる前記固体電解質層と、前記固体電解質層上に形成され、負極活物質粉末を含有する負極層形成用材料を圧粉してなる前記負極層と、

前記負極層上に形成され、導電性を有する負極集電体形成用粉末を含有する前記負極集電体形成用材料を圧粉してなる負極集電体と、

を有することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の全固体電池。

10

【請求項 6】

前記正極層、前記固体電解質層および前記負極層から構成される発電単位が、導電性を有する中間集電体形成用粉末を含有する中間集電体形成用材料を圧粉してなる中間集電体を介して複数積層されていることを特徴とする請求項 5 に記載の全固体電池。

【請求項 7】

正極集電体、正極層、固体電解質層、負極層および負極集電体がこの順で配置され、前記正極層と前記固体電解質層および前記負極層の少なくとも一つとが、硫化物系固体電解質を含有する全固体電池の製造方法であって、

導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極集電体形成用材料を圧粉し、前記正極集電体を形成する正極集電体形成工程と、

正極活物質粉末、および、導電性を有し、硫化水素と反応する金属粉末を含有する正極層形成用材料を圧粉し、前記正極層を形成する正極層形成工程と、を有し、

前記正極集電体形成用粉末が、S U S粉末であることを特徴とする全固体電池の製造方法。

20

【請求項 8】

正極集電体、正極層、固体電解質層、負極層および負極集電体がこの順で配置された全固体電池の製造方法であって、

導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極集電体形成用材料を圧粉し、前記正極集電体を形成する正極集電体形成工程と、

正極活物質粉末、および、前記導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極層形成用材料を圧粉し、前記正極層を形成する正極層形成工程と、を有し、

前記正極層に含まれる前記導電性を有する正極集電体形成用粉末の割合が、厚さ方向において、前記正極集電体に向かう方向で増加し、

前記正極集電体形成用粉末が、S U S粉末であることを特徴とする全固体電池の製造方法。

30

【請求項 9】

固体電解質粉末を圧粉し、前記固体電解質層を形成する固体電解質層形成工程と、

負極活物質粉末を含有する負極層形成用材料を圧粉し、前記負極層を形成する負極層形成工程と、

導電性を有する負極集電体形成用粉末を含有する負極集電体形成用材料を圧粉し、前記負極集電体を形成する負極集電体形成工程と、

をさらに有することを特徴とする請求項 7 または請求項 8 に記載の全固体電池の製造方法。

40

【請求項 10】

導電性を有する中間集電体形成用粉末を含有する中間集電体形成用材料を圧粉し、中間集電体を形成する中間集電体形成工程をさらに有し、

前記正極層、前記固体電解質層および前記負極層から構成される発電単位が、前記中間

50

集電体を介して複数積層された全固体電池を形成することを特徴とする請求項9に記載の全固体電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極集電体と正極層との接触面積が大きく、電池の内部抵抗が小さい全固体電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年におけるパソコン、ビデオカメラおよび携帯電話等の情報関連機器や通信機器等の急速な普及に伴い、その電源として利用される電池の開発が重要視されている。また、自動車産業界等においても、電気自動車用あるいはハイブリッド自動車用の高出力かつ高容量の電池の開発が進められている。現在、種々の電池の中でも、エネルギー密度が高いという観点から、リチウム二次電池が注目を浴びている。

【0003】

しかしながら、現在市販されているリチウム二次電池は、可燃性の有機溶剤を溶媒とする有機電解液が使用されているため、短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善が必要となる。これに対し、液体電解質を固体電解質に変えて、電池を全固体化した全固体リチウム二次電池は、電池内に可燃性の有機溶媒を用いないので、安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れると考えられている。

【0004】

全固体リチウム二次電池は、通常、正極集電体/正極層/固体電解質層/負極層/負極集電体から構成される発電要素を有する。一般的に、正極集電体には金属箔が使用され、正極層は正極活物質粉末を圧粉することにより形成される。このように、金属箔の正極集電体の表面に、正極活物質粉末を圧粉成形した正極層を形成すると、正極集電体と正極層との接触面積が小さいため、電池の内部抵抗が高いという問題があった。

【0005】

一方、特許文献1においては、厚さ4～15μmの銅箔表面に粒径0.1～1μmの銅粒子が電着されているリチウム電池用銅箔、およびそのリチウム電池用銅箔を負極集電体に用いたリチウム二次電池が開示されている。この技術は、集電体である銅箔を圧延することにより薄膜化を図り、さらに銅箔の表面を粗化することにより、活物質が集電体から剥離することを抑制し、サイクル特性の向上を図ることを目的としたものである。

【0006】

【特許文献1】特開2000-200610号公報

【特許文献2】特開2006-190514号公報

【特許文献3】特開2007-194024号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上記のリチウム電池用銅箔は、圧延銅箔の表面に銅粒子が電着されているため、集電体と電極層との接触面積が増加することが予想される。しかしながら、上記のリチウム電池用銅箔において、銅粒子は圧延銅箔上に固着されている。そのため、リチウム電池用銅箔上に、活物質粉末を圧粉成形しても、銅粒子と活物質粒子との接触面積は十分に増加しない可能性が高い。その結果、電池の内部抵抗を十分に低減することができないという問題がある。

【0008】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、正極集電体と正極層との接触面積が大きく、電池の内部抵抗が小さい全固体電池を提供することを主目的とする。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 9 】

上記目的を達成するために、本発明においては、導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極集電体形成用材料を圧粉してなる正極集電体と、上記正極集電体上に形成され、正極活物質粉末を含有する正極層形成用材料を圧粉してなる正極層と、を有することを特徴とする全固体電池を提供する。

【 0 0 1 0 】

本発明によれば、導電性を有する正極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）を用いて正極集電体を形成するため、正極集電体形成用粉末の粒子と、正極活物質粉末の粒子との接触面積が向上する。その結果、電池の内部抵抗を低減することができ、高出力化を図ることができる。

10

【 0 0 1 1 】

上記発明においては、上記正極集電体形成用粉末が、SUS粉末であることが好ましい。導電性および耐食性等に優れているからである。

【 0 0 1 2 】

上記発明においては、上記正極活物質粉末が、 LiCoO_2 粉末であることが好ましい。高容量な全固体電池とすることができるからである。

【 0 0 1 3 】

上記発明においては、全固体電池が、上記正極層上に形成され、固体電解質粉末を圧粉してなる固体電解質層と、上記固体電解質層上に形成され、負極活物質粉末を含有する負極層形成用材料を圧粉してなる負極層と、上記負極層上に形成され、導電性を有する負極集電体形成用粉末を含有する負極集電体形成用材料を圧粉してなる負極集電体と、をさらに有することが好ましい。導電性を有する負極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）を用いて負極集電体を形成するため、負極集電体形成用粉末の粒子と、負極活物質粉末の粒子との接触面積を向上させることができ、電池の内部抵抗を低減することができるからである。

20

【 0 0 1 4 】

上記発明においては、上記正極層、上記固体電解質層および上記負極層から構成される発電単位が、導電性を有する中間集電体形成用粉末を含有する中間集電体形成用材料を圧粉してなる中間集電体を介して複数積層されていることが好ましい。中間集電体および正極層の界面、並びに中間集電体および負極層の界面で、粒子の接触面積を増加させることができ、電池の内部抵抗をさらに低減することができるからである。

30

【 0 0 1 5 】

また、本発明においては、導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極集電体形成用材料を圧粉し、正極集電体を形成する正極集電体形成工程と、正極活物質粉末を含有する正極層形成用材料を圧粉し、正極層を形成する正極層形成工程と、を有することを特徴とする全固体電池の製造方法を提供する。

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、導電性を有する正極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）を用いて正極集電体を形成するため、正極集電体形成用粉末の粒子と、正極活物質粉末の粒子との接触面積が向上する。その結果、電池の内部抵抗を低減することができ、高出力化を図ることができる。

40

【 0 0 1 7 】

上記発明においては、上記正極集電体形成工程および上記正極層形成工程のいずれか一方の工程を行い、その後、他方の工程を行うことが好ましい。正極集電体および正極層を順次形成するため、例えば圧粉の条件を細かく制御することができるからである。

【 0 0 1 8 】

上記発明においては、上記正極集電体形成工程および上記正極層形成工程を同時に行うことが好ましい。正極集電体および正極層を少ない工程で作製することができるからである。

【 0 0 1 9 】

50

上記発明においては、全固体電池の製造方法が、固体電解質粉末を圧粉し、固体電解質層を形成する固体電解質層形成工程と、負極活物質粉末を含有する負極層形成用材料を圧粉し、負極層を形成する負極層形成工程と、導電性を有する負極集電体形成用粉末を含有する負極集電体形成用材料を圧粉し、負極集電体を形成する負極集電体形成工程と、をさらに有することが好ましい。導電性を有する負極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）を用いて負極集電体を形成するため、負極集電体形成用粉末の粒子と、負極活物質粉末の粒子との接触面積を向上させることができ、電池の内部抵抗を低減することができるからである。

【0020】

上記発明においては、全固体電池の製造方法が、導電性を有する中間集電体形成用粉末を含有する中間集電体形成用材料を圧粉し、中間集電体を形成する中間集電体形成工程をさらに有し、上記正極層、上記固体電解質層および上記負極層から構成される発電単位が、上記中間集電体を介して複数積層された全固体電池を形成することが好ましい。中間集電体および正極層の界面、並びに中間集電体および負極層の界面で、粒子の接触面積を増加させることができ、電池の内部抵抗をさらに低減することができるからである。

【発明の効果】

【0021】

本発明においては、電池の内部抵抗が小さい全固体電池を得ることができ、電池の高出力化を図ることができるという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

本発明の全固体電池およびその製造方法について、以下詳細に説明する。

【0023】

A. 全固体電池

まず、本発明の全固体電池について説明する。本発明の全固体電池は、導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極集電体形成用材料を圧粉してなる正極集電体と、上記正極集電体上に形成され、正極活物質粉末を含有する正極層形成用材料を圧粉してなる正極層と、を有することを特徴とするものである。

【0024】

本発明によれば、導電性を有する正極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）を用いて正極集電体を形成するため、正極集電体形成用粉末の粒子と、正極活物質粉末の粒子との接触面積が向上する。その結果、電池の内部抵抗を低減することができ、高出力化を図ることができる。本発明においては、正極集電体形成用粉末として例えばSUS粉末等を用い、正極活物質粉末として例えばLiCoO₂粉末等を用いることができる。このように、正極集電体形成用粉末および正極活物質粉末の両方に粉末を用いることにより、正極集電体および正極層の界面で、粒子同士が最適な位置関係をとることができ、正極集電体形成用粉末の粒子と、正極活物質粉末の粒子との接触面積を向上させることができるのである。また、本発明によれば、圧粉成形により正極集電体を形成するため、正極集電体の形状の設計自由度を高くすることができる。そのため、例えば正極集電体の高さを、部分的に高くしたり、部分的に低くしたりすることができる。なお、本発明の全固体電池は、従来の金属板正極集電体を必要とするものではない。

【0025】

図1は、本発明の全固体電池の発電要素の一例を示す概略断面図である。図1に示される発電要素10は、導電性を有する正極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）を含有する正極集電体形成用材料を圧粉してなる正極集電体1と、正極集電体1上に形成され正極活物質粉末（例えばLiCoO₂粉末）を含有する正極層形成用材料を圧粉してなる正極層2と、正極層2上に形成され固体電解質粉末（例えばLi₂S-P₂S₅粉末）を圧粉してなる固体電解質層3と、固体電解質層3上に形成され負極活物質粉末（例えばカーボン粉末）を含有する負極層形成用材料を圧粉してなる負極層4と、負極層4上に形成され導電性を有する負極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）を含有する負極集電体形成用

10

20

30

40

50

材料を圧粉してなる負極集電体5と、を有するものである。なお、本発明において、正極集電体および正極層を正極体と称し、負極集電体および負極層を負極体と称する場合がある。

以下、本発明の全固体電池について、構成ごとに説明する。

【0026】

1. 正極体

まず、本発明に用いられる正極体について説明する。本発明に用いられる正極体は、正極集電体と、正極集電体上に形成された正極層とを有する。

【0027】

(1) 正極集電体

本発明に用いられる正極集電体は、導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極集電体形成用材料を圧粉してなるものである。

【0028】

正極集電体形成用材料は、少なくとも導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する。正極集電体形成用粉末としては、導電性を有する粉末であれば特に限定されるものではないが、例えば金属粉末、炭素材料粉末および導電性高分子粉末等を挙げることができる。金属粉末としては、具体的にはSUS粉末、Mg粉末、Fe粉末、Ni粉末、Al粉末、Mn粉末、Zn粉末、Cu粉末、Au粉末、Pt粉末およびAg粉末等を挙げることができる。中でもSUS粉末が好ましい。導電性および耐食性に優れているからである。上記炭素材料粉末としては、例えば、アセチレンブラック粉末、ケッチェンブラック粉末およびVGC粉末等を挙げることができる。なお、本発明においては、異なる2種類以上の正極集電体形成用粉末を用いても良い。

【0029】

また、本発明の全固体電池が硫化物系固体電解質を有する場合、正極集電体形成用粉末は金属粉末であることが好ましい。硫化物系固体電解質は水分と反応することで、硫化水素(H_2S)を発生することが想定されるが、正極集電体形成用粉末が金属粉末であれば、硫化水素と金属粉末とが反応することで、硫化水素の拡散を防止することができるからである。この場合、金属粉末は、硫化水素に対する耐食性が高いものであることが好ましい。このような金属粉末としては、具体的にはSUS粉末、Mg粉末、Fe粉末、Ni粉末、Al粉末、Mn粉末、Zn粉末、Cu粉末等を挙げることができる。中でもSUS粉末およびMg粉末が好ましい。

【0030】

正極集電体形成用粉末の平均粒径は、正極集電体形成用粉末の種類によって異なるものであり、特に限定されるものではない。緻密な正極集電体を得るという観点からは、正極集電体形成用粉末の平均粒径は小さいことが好ましい。充填率が増加するからである。正極集電体形成用粉末の平均粒径としては、例えば1nm~100 μ mの範囲内、中でも10nm~30 μ mの範囲内であることが好ましい。なお、正極集電体形成用粉末の平均粒径は、例えばレーザー回折式粒度分布測定装置または走査型電子顕微鏡(SEM)により測定することができる。また、本発明に用いられる他の粉末についても同様の方法により測定することができる。

【0031】

本発明においては、平均粒径が異なる2種類以上の正極集電体形成用粉末を用いても良い。緻密な正極集電体を得ることができるからである。これは、平均粒径の大きな正極集電体形成用粉末の隙間に、平均粒径の小さな正極集電体形成用粉末が配置することにより、緻密な正極集電体を得られるからであると考えられる。中でも、本発明においては、平均粒径が異なる2種類または3種類の正極集電体形成用粉末を用いることが好ましく、平均粒径が異なる2種類の正極集電体形成用粉末を用いることがより好ましい。正極集電体形成用粉末の種類が多くなると、製造が煩雑になる可能性やコストが高くなる可能性があるからである。また、本発明において、平均粒径が異なる2種類以上の正極集電体形成用粉末を用いる場合、正極集電体形成用粉末は、同一組成の正極集電体形成用粉末であって

10

20

30

40

50

も良く、異なる組成の正極集電体形成用粉末であっても良い。

【0032】

また、上述したように、正極集電体形成用材料は、少なくとも導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する。さらに、正極集電体形成用材料は、後述する正極活物質粉末を含有していても良い。例えば、正極層が形成される表面とは反対側の正極集電体の表面に、さらに金属板正極集電体を設ける場合は、金属板正極集電体を主たる集電体とすることができるため、正極集電体は、正極集電体形成用粉末の他に正極活物質粉末を含有していても、電池全体として十分な集電機能を確保することができる。これにより、正極集電体形成用粉末の粒子と、正極活物質粉末の粒子との接触面積が増加し、電池の内部抵抗を低減することができる。なお、本発明における金属板正極集電体は、金属板正極集電体のみ

10

【0033】

本発明に用いられる正極集電体の膜厚は、正極集電体形成用材料の組成等により異なり、特に限定されるものではない。例えば、正極集電体形成用材料が、導電性を有する正極集電体形成用粉末のみを含有するものである場合、その膜厚は、例えば $0.1\mu\text{m} \sim 1000\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

20

【0034】

(2) 正極層

次に、本発明に用いられる正極層について説明する。本発明に用いられる正極層は、上記正極集電体上に形成され、正極活物質粉末を含有する正極層形成用材料を圧粉してなるものである。

【0035】

正極層形成用材料は、少なくとも正極活物質粉末を含有する。正極活物質粉末としては、一般的な全固体電池に用いられる正極活物質粉末と同様のものを用いることができ、特に限定されるものではない。正極活物質粉末としては、例えば層状正極活物質粉末、スピネル型正極活物質粉末およびオリビン型正極活物質粉末等を挙げることができる。層状正極活物質粉末としては、例えば LiCoO_2 粉末、 LiNiO_2 粉末および $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 粉末等を挙げることができる。中でも LiCoO_2 粉末が好ましい。スピネル型正極活物質粉末としては、例えば LiMn_2O_4 粉末、 LiCoMnO_4 粉末、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 粉末および $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 粉末等を挙げることができる。オリビン型正極活物質粉末としては、例えば LiCoPO_4 粉末、 LiMnPO_4 粉末および LiFePO_4 粉末等を挙げることができる。

30

【0036】

正極活物質粉末の平均粒径は、正極活物質粉末の種類によって異なるものであり、特に限定されるものではない。緻密な正極層を得るという観点からは、正極活物質粉末の平均粒径は小さいことが好ましい。充填率が増加するからである。正極活物質粉末の平均粒径としては、例えば $1\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$ の範囲内、中でも $10\text{nm} \sim 30\mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。

40

【0037】

本発明においては、平均粒径が異なる2種類以上の正極活物質粉末を用いても良い。緻密な正極層を得ることができるからである。これは、平均粒径の大きな正極活物質粉末の隙間に、平均粒径の小さな正極活物質粉末が配置することにより、緻密な正極層が得られるからであると考えられる。中でも、本発明においては、平均粒径が異なる2種類または3種類の正極活物質粉末を用いることが好ましく、平均粒径が異なる2種類の正極活物質

50

粉末を用いることがより好ましい。正極活物質粉末の種類が多くなると、製造が煩雑になる可能性やコストが高くなる可能性があるからである。また、本発明において、平均粒径が異なる2種類以上の正極活物質粉末を用いる場合、正極活物質粉末は、同一組成の正極活物質粉末であっても良く、異なる組成の正極活物質粉末であっても良い。

【0038】

また、上述したように、正極層形成用材料は少なくとも正極活物質粉末を含有する。さらに、正極層形成用材料は導電化材を含有していても良い。導電性の向上を図ることができるからである。導電化材としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラックおよびV G C F等を挙げることができる。導電化材の添加量は、正極活物質の種類等に応じて適宜選択することが好ましい。

10

【0039】

正極層形成用材料は、正極活物質粉末の他に、導電性を有する正極集電体形成用粉末（例えばS U S粉末）を含有していても良い。これにより、正極集電体形成用粉末の粒子と、正極活物質粉末の粒子との接触面積が増加し、電池の内部抵抗を低減することができる。導電性を有する正極集電体形成用粉末については、上記「(1)正極集電体」に記載した内容と同様である。このような全固体電池としては、具体的には図3に示すように、正極集電体形成用粉末（例えばS U S粉末）を含有する正極集電体形成用材料を圧粉してなる正極集電体1と、正極集電体1上に形成され、正極集電体形成用粉末（例えばS U S粉末）および正極活物質粉末（例えばL i C o O₂粉末）を含有する正極層形成用材料を圧粉してなる正極層2とを有するものを挙げることができる。中でも、本発明においては、正極層に含まれる正極集電体形成用粉末の割合が、厚さ方向において、正極集電体に向かう方向で増加することが好ましい。正極集電体側における正極集電体形成用粉末の割合を大きくすることで、集電効率の向上を図ることができ、固体電解質層側における正極集電体形成用粉末の割合を小さくすることで、高容量化を図ることができるからである。正極集電体形成用粉末が増加する割合は、段階的であっても良く、連続的であっても良い。また、正極層に含まれる正極集電体形成用粉末と、正極集電体に含まれる正極集電体形成用粉末とは、同じであっても良く、異なっても良い。

20

【0040】

正極層形成用材料は、正極活物質粉末の他に、後述する固体電解質粉末を含有していても良い。これにより、正極層におけるイオン伝導性の向上を図ることができる。このような全固体電池としては、具体的には図4に示すように、正極集電体1と、正極集電体1上に形成され、正極活物質粉末（例えばL i C o O₂粉末）および固体電解質粉末（例えばL i₂S - P₂O₅粉末）を含有する正極層形成用材料を圧粉してなる正極層2と、正極層2上に形成され、固体電解質粉末（例えばL i₂S - P₂O₅粉末）を圧粉してなる固体電解質層3とを有するものを挙げることができる。中でも、本発明においては、正極層に含まれる固体電解質粉末の割合が、厚さ方向において、固体電解質層に向かう方向（正極集電体に向かう方向とは反対の方向）で増加することが好ましい。固体電解質層側における固体電解質粉末の割合を大きくすることで、イオン伝導性の向上を効果的に図ることができ、正極集電体側における固体電解質粉末の割合を小さくすることで、高容量化を図ることができるからである。固体電解質粉末が増加する割合は、段階的であっても良く、連続的であっても良い。また、正極層に含まれる固体電解質粉末と、固体電解質層に含まれる固体電解質粉末とは、同じであっても良く、異なっても良い。

30

40

【0041】

また、本発明の正極層は、単層から構成されるものであっても良く、複数の層から構成されるものであっても良い。本発明に用いられる正極層の膜厚は、正極層形成用材料の組成等により異なり、特に限定されるものではないが、例えば1 μm ~ 1000 μmの範囲内、中でも10 μm ~ 300 μmの範囲内であることが好ましい。

【0042】

2. 負極体

次に、本発明に用いられる負極体について説明する。本発明に用いられる負極体は、通

50

常、負極集電体と、負極集電体上に形成された負極層とを有する。本発明の全固体電池は、正極集電体および正極層に特徴を有するものであることから、負極体には一般的な全固体電池の負極体と同様のものを用いることができる。中でも、本発明の全固体電池は、導電性を有する負極集電体形成用粉末を含有する負極集電体形成用材料を圧粉してなる負極集電体と、上記負極集電体上に形成され、負極活物質粉末を含有する負極層形成用材料を圧粉してなる負極層とを有することが好ましい。導電性を有する負極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）を用いて負極集電体を形成するため、負極集電体形成用粉末の粒子と、負極活物質粉末の粒子との接触面積を向上させることができ、電池の内部抵抗を低減することができるからである。

【0043】

一方で、本発明においては、導電性を有する負極集電体形成用粉末を含有する負極集電体形成用材料を圧粉してなる負極集電体と、前記負極集電体上に形成され、負極活物質粉末を含有する負極層形成用材料を圧粉してなる負極層と、を有することを特徴とする全固体電池を提供することもできる。

【0044】

(1) 負極集電体

次に、本発明に用いられる負極集電体について説明する。本発明に用いられる負極集電体は、例えば、導電性を有する負極集電体形成用粉末を含有する負極集電体形成用材料を圧粉してなるものであることが好ましい。

【0045】

負極集電体形成用材料は、少なくとも導電性を有する負極集電体形成用粉末を含有する。負極集電体形成用粉末としては、導電性を有する粉末であれば特に限定されるものではない。負極集電体形成用粉末の種類および平均粒径、並びに負極集電体の膜厚等については、上記「1. 正極体 (1) 正極集電体」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。また、本発明においては、平均粒径が異なる2種類以上の負極集電体形成用粉末を用いても良い。さらに、負極集電体形成用材料は、後述する負極活物質粉末を含有していても良い。これらの事項についても、上記「1. 正極体 (1) 正極集電体」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【0046】

(2) 負極層

次に、本発明に用いられる負極層について説明する。本発明に用いられる負極層は、例えば、負極活物質粉末を含有する負極層形成用材料を圧粉してなるものであることが好ましい。

【0047】

負極層形成用材料は、少なくとも負極活物質粉末を含有する。負極活物質粉末としては、一般的な全固体電池に用いられる負極活物質粉末と同様のものを用いることができ、特に限定されるものではない。負極活物質粉末としては、例えば金属系活物質粉末およびカーボン系活物質粉末を挙げることができる。金属系活物質粉末としては、例えばIn粉末、Al粉末、Si粉末、Sn粉末等を挙げることができる。また、金属系活物質粉末は、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等の無機酸化物系活物質粉末であっても良い。一方、カーボン系活物質粉末としては、例えばメソカーボンマイクロビーズ(MCMB)粉末、高配向性グラファイト(HOPG)粉末、ハードカーボン粉末およびソフトカーボン粉末等を挙げることができる。

【0048】

また、負極活物質粉末の平均粒径および負極層の膜厚等については、上記「1. 正極体 (2) 正極層」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。また、本発明においては、平均粒径が異なる2種類以上の負極活物質粉末を用いても良い。さらに、負極層形成用材料は、導電化材を含有していても良い。さらに、負極層形成用材料は、負極活物質粉末の他に、導電性を有する負極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）および/または後述する固体電解質粉末を含有していても良い。これらの事項についても、上

10

20

30

40

50

記「1.正極体 (2)正極層」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【0049】

3. 固体電解質層

次に、本発明に用いられる固体電解質層について説明する。上述したように、本発明の全固体電池は、正極集電体および正極層に特徴を有するものであることから、固体電解質層には一般的な全固体電池の固体電解質層と同様のものを用いることができる。中でも、本発明の全固体電池は、固体電解質粉末を圧粉してなる固体電解質層を有することが好ましい。なお、固体電解質層は、正極層と負極層との間を絶縁する程度の膜厚を有することが必要である。

10

【0050】

固体電解質粉末としては、例えば硫化物系固体電解質粉末および酸化物系固体電解質粉末等を挙げることができる。

【0051】

硫化物系固体電解質粉末としては、硫黄成分を含有し、イオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではない。硫化物系固体電解質粉末の原料としては、具体的には、 Li 、 S 、および第三成分Aを有するもの等を挙げることができる。第三成分Aとしては、例えば P 、 Ge 、 B 、 Si 、 I 、 Al 、 Ga および As からなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。硫化物系固体電解質粉末としては、具体的には、 $Li_2S - P_2S_5$ 粉末、 $70Li_2S - 30P_2S_5$ 粉末、 $80Li_2S - 20P_2S_5$ 粉末、 $Li_2S - SiS_2$ 粉末、 $LiGe_{0.25}P_{0.75}S_4$ 粉末等を挙げることができる。中でも $Li_2S - P_2S_5$ 粉末が好ましい。

20

【0052】

酸化物系固体電解質粉末としては、酸素成分を含有し、 Li イオン伝導性を有するものであれば特に限定されるものではない。酸化物系固体電解質粉末としては、具体的にはNASICON型の酸化物系固体電解質粉末およびGarnet型の酸化物系固体電解質粉末等を挙げることができる。NASICON型の酸化物系固体電解質粉末としては、例えば $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 < X < 2$ 、中でも $0 < X < 1$ が好ましい。)および $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 < X < 2$ 、中でも $0 < X < 1$ が好ましい。)を挙げることができる。Garnet型の酸化物系固体電解質粉末としては、例えば $Li_{5+x}Ba_xLa_{3-x}Ta_2O_{12}$ ($0 < X < 3$ 、中でも $0 < X < 2$ が好ましい。)等を挙げることができる。特に、本発明においては、酸化物系固体電解質粉末が $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ 粉末、 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ge_{1.6}(PO_4)_3$ 粉末または $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$ であることが好ましい。

30

【0053】

固体電解質の製造方法としては、例えば固体電解質の構成元素を有する材料を混合し、遊星型ボールミルまたは熔融急冷でガラス化させる方法等を挙げることができる。なお、固体電解質の製造の際に、性能向上を目的として、熱処理を行っても良い。通常は、このような固体電解質を粉砕することにより、固体電解質粉末を得る。

【0054】

固体電解質粉末の平均粒径は、固体電解質粉末の種類によって異なるものであり、特に限定されるものではない。固体電解質粉末の平均粒径としては、例えば $1\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内、中でも $10\text{ nm} \sim 30\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内であることが好ましい。

40

【0055】

本発明に用いられる固体電解質層の膜厚は、固体電解質粉末の組成等により異なり、特に限定されるものではない。固体電解質層の膜厚としては、例えば $0.1\text{ }\mu\text{ m} \sim 1000\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内、中でも $1\text{ }\mu\text{ m} \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ の範囲内であることが好ましい。

【0056】

4. その他の部材

本発明の全固体電池は上記の部材の他に、通常スペーサー、樹脂パッキン、電池ケース

50

等を有する。上記スペーサーは、例えば電池ケースと同一の材質であることが好ましく、具体的にはステンレス製またはアルミニウム製であることが好ましい。上記樹脂パッキンは、例えば吸水率の低い樹脂であることが好ましく、具体的にはエポキシ樹脂であることが好ましい。上記電池ケースは、一般的には金属製であり、具体的にはステンレス製またはアルミニウム製であることが好ましい。また、本発明の全固体電池は、正極集電体形成用材料を圧粉してなる正極集電体の表面上に、金属板正極集電体を有していても良い。同様に、負極集電体形成用材料を圧粉してなる負極集電体の表面上に、金属板負極集電体を有していても良い。金属板集電体は、通常、電極層が形成される表面とは反対側の集電体の表面に形成される。また、本発明の全固体電池の形状としては、例えばコイン型、ラミネート型、円筒型および角型等を挙げることができる。

10

【0057】

5. 全固体電池

本発明の全固体電池は、全固体リチウム電池であることが好ましく、全固体リチウム二次電池であることがより好ましい。また、本発明の全固体電池は、上述した正極集電体および正極層を有するものであれば特に限定されるものではない。中でも、本発明の全固体電池は、正極層、固体電解質層および負極層から構成される発電単位が、導電性を有する中間集電体形成用粉末を含有する中間集電体形成用材料を圧粉してなる中間集電体を介して複数積層されていることが好ましい。中間集電体および正極層の界面、並びに中間集電体および負極層の界面で、粒子の接触面積を増加させることができ、電池の内部抵抗をさらに低減することができるからである。このような全固体電池（パイポーラ電池）としては、具体的には図5に示すように、正極集電体1および負極集電体5の間に、正極層2、固体電解質層3および負極層4から構成される発電単位6が、導電性を有する中間集電体形成用粉末を含有する中間集電体形成用材料を圧粉してなる中間集電体7を介して複数積層されたもの等を挙げることができる。

20

【0058】

中間集電体形成用材料は、少なくとも導電性を有する中間集電体形成用粉末を含有する。中間集電体形成用粉末としては、導電性を有する粉末であれば特に限定されるものではない。中間集電体形成用粉末の種類および平均粒径、並びに中間集電体の膜厚等については、上記「1. 正極体 (1) 正極集電体」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。また、本発明においては、平均粒径が異なる2種類以上の中間集電体形成用粉末を用いても良い。さらに、中間集電体形成用材料は、所望の集電機能を発揮することができれば、上述した正極活物質粉末および/または負極活物質粉末を含有していても良い。これらの事項についても、上記「1. 正極体 (1) 正極集電体」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

30

【0059】

本発明の全固体電池がパイポーラ構造を有する場合、全固体電池は、正極層、固体電解質層および負極層から構成される発電単位を、2個～300個の範囲内で有することが好ましく、2個～100個の範囲内で有することがより好ましい。

【0060】

B. 全固体電池の製造方法

40

次に、本発明の全固体電池の製造方法について説明する。本発明の全固体電池の製造方法は、導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極集電体形成用材料を圧粉し、正極集電体を形成する正極集電体形成工程と、正極活物質粉末を含有する正極層形成用材料を圧粉し、正極層を形成する正極層形成工程と、を有することを特徴とするものである。

【0061】

本発明によれば、導電性を有する正極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）を用いて正極集電体を形成するため、正極集電体形成用粉末の粒子と、正極活物質粉末の粒子との接触面積が向上する。その結果、電池の内部抵抗を低減することができ、高出力化を図ることができる。

50

【0062】

本発明の全固体電池の製造方法は、2つの実施態様に大別することができる。以下、本発明の全固体電池の製造方法について、実施態様ごとに説明する。

【0063】

1. 第一実施態様

本実施態様の全固体電池の製造方法は、導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極集電体形成用材料を圧粉し、正極集電体を形成する正極集電体形成工程と、正極活物質粉末を含有する正極層形成用材料を圧粉し、正極層を形成する正極層形成工程とを有し、上記正極集電体形成工程および上記正極層形成工程のいずれか一方の工程を行い、その後、他方の工程を行うことを特徴とするものである。

10

【0064】

本実施態様によれば、正極集電体および正極層を順次形成するため、例えば圧粉の条件を細かく制御することができる。図6は、本実施態様の全固体電池の製造方法の一例を示す概略断面図である。図6に示される全固体電池の製造方法においては、まず、導電性を有する正極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）を含有する正極集電体形成用材料1aをプレス機（図示せず）の成形部に添加し、圧力12を加えて圧粉し（図6(a)）、正極集電体1を形成する（図6(b)）。次に、得られた正極集電体1の表面に、さらに正極活物質粉末（例えばLiCoO₂粉末）を含有する正極層形成用材料2aを添加し、再び圧力12を加えて圧粉し（図6(c)）、正極層2を形成する（図6(d)）。さらに通常は、後述する固体電解質層形成工程、負極層形成工程および負極集電体形成工程等を

20

【0065】

(1) 正極集電体形成工程および正極層形成工程

本実施態様においては、最初に正極集電体形成工程および正極層形成工程のいずれか一方の工程を行い、その後、他方の工程を行う。本実施態様においては、上記の図6に示すように、最初に正極集電体を形成し、その正極集電体の表面上に正極層形成用材料を添加しプレスすることにより、正極層を形成しても良く、その順番を逆にしても良い。一方、正極集電体および正極層を別個に作製し、それらを重ねてプレスしても良い。

【0066】

正極集電体形成工程は、導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極集電体形成用材料を圧粉し、正極集電体を形成する工程である。正極集電体形成用材料については、上記「A. 全固体電池」に記載した内容と同様である。正極集電体形成用材料を圧粉する方法としては、例えば市販のプレス機の成形部に正極集電体形成用材料を添加しプレスする方法等を挙げることができる。プレス機の成形部としては、例えば筒状の成形部等を挙げることができる。圧粉する際に加える圧力は、通常0.01 t/cm² ~ 10 t/cm²の範囲内であり、中でも0.1 t/cm² ~ 5 t/cm²の範囲内であることが好ましい。また、加圧時間は、加える圧力等に応じて適宜選択することが好ましい。

30

【0067】

正極層形成工程は、正極活物質粉末を含有する正極層形成用材料を圧粉し、正極層を形成する工程である。正極層形成用材料については、上記「A. 全固体電池」に記載した内容と同様である。正極層形成用材料を圧粉する方法としては、例えば市販のプレス機の成形部に正極層形成用材料を添加しプレスする方法等を挙げることができる。圧粉する際に加える圧力および加圧時間等については、上記の正極集電体形成工程の場合と同様である。

40

【0068】

上記「A. 全固体電池」で説明したように、正極層形成用材料は、正極活物質粉末の他に、導電性を有する正極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）を含有していても良い。例えば、正極集電体形成用粉末の含有量が異なる複数の正極層形成用材料を用意し、順に添加しプレスすることにより、正極層に含まれる正極集電体形成用粉末の割合が、厚さ方向において、正極集電体に向かう方向で段階的に増加する正極層を得ることができる。こ

50

れは、正極層形成用材料が正極活物質粉末の他に、固体電解質粉末を含有している場合等においても同様である。

【0069】

本実施態様においては、正極集電体形成工程および正極層形成工程の他に、通常、後述する固体電解質層形成工程、負極層形成工程および負極集電体形成工程等を行う。これらの工程は、正極集電体形成工程および正極層形成工程に対して、任意のタイミングで行うことができる。すなわち、これらの工程を、正極集電体形成工程および正極層形成工程の前に行っても良く、正極集電体形成工程および正極層形成工程の間に行っても良く、正極集電体形成工程および正極層形成工程の後に行っても良い。中でも、本実施態様においては、正極集電体形成工程および正極層形成工程を連続して行うことが好ましい。また、本実施態様においては、正極集電体、正極層、固体電解質層、負極層、負極集電体を別個に作製し、それらを重ねてプレスしても良い。

10

【0070】

(2) その他の工程

本実施態様においては、正極集電体形成工程および正極層形成工程の他に、通常、固体電解質層形成工程、負極層形成工程および負極集電体形成工程等を行う。本実施態様の全固体電池の製造方法は、正極集電体形成工程および正極層に特徴を有するものであることから、その他の工程は、一般的な全固体電池の製造方法における工程と同様の工程で良い。

【0071】

中でも、本実施態様においては、固体電解質粉末を圧粉し、固体電解質層を形成する固体電解質層形成工程を行うことが好ましい。同様に、負極活物質粉末を含有する負極層形成用材料を圧粉し、負極層を形成する負極層形成工程を行うことが好ましい。同様に、導電性を有する負極集電体形成用粉末を含有する負極集電体形成用材料を圧粉し、負極集電体を形成する負極集電体形成工程を行うことが好ましい。なお、各工程で用いられる材料については、上記「A. 全固体電池」に記載した内容と同様である。また、圧粉する方法、圧粉する際に加える圧力および加圧時間等については、上記の正極集電体形成工程の場合と同様である。

20

【0072】

また、本実施態様においては、導電性を有する中間集電体形成用粉末を含有する中間集電体形成用材料を圧粉し、中間集電体を形成する中間集電体形成工程を行い、正極層、固体電解質層および負極層から構成される発電単位が、中間集電体を介して複数積層された全固体電池を形成することが好ましい。中間集電体および正極層の界面、並びに中間集電体および負極層の界面で、粒子の接触面積を増加させることができ、電池の内部抵抗をさらに低減することができるからである。

30

【0073】

なお、本実施態様により得られる全固体電池については、上記「A. 全固体電池」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【0074】

2. 第二実施態様

本実施態様の全固体電池の製造方法は、導電性を有する正極集電体形成用粉末を含有する正極集電体形成用材料を圧粉し、正極集電体を形成する正極集電体形成工程と、正極活物質粉末を含有する正極層形成用材料を圧粉し、正極層を形成する正極層形成工程とを有し、上記正極集電体形成工程および上記正極層形成工程を同時に行うことを特徴とするものである。

40

【0075】

本実施態様によれば、正極集電体および正極層を少ない工程で作製することができる。図7は、本実施態様の全固体電池の製造方法の一例を示す概略断面図である。図7に示される全固体電池の製造方法においては、導電性を有する正極集電体形成用粉末（例えばSUS粉末）を含有する正極集電体形成用材料1aと、正極活物質粉末（例えばLiCoO

50

2 粉末)を含有する正極層形成用材料 2 a とをプレス機(図示せず)の成形部に添加し、圧力 1 2 を加えて圧粉し(図 7 (a))、正極集電体 1 および正極層 2 を形成する(図 7 (b))。さらに通常は、後述する固体電解質層形成工程、負極層形成工程および負極集電体形成工程等を行い、全固体電池を得る。

【 0 0 7 6 】

(1) 正極集電体形成工程および正極層形成工程

本実施態様においては、正極集電体形成工程および正極層形成工程を同時に行う。正極集電体形成工程および正極層形成工程については、上記「 1 . 第一実施態様」に記載した内容と同様である。

【 0 0 7 7 】

本実施態様においては、正極集電体形成用材料の上に正極層形成用材料を添加し、水平方向に振動させた後に、圧粉を行うことが好ましい。水平方向に振動させることにより、正極集電体形成用材料および正極層形成用材料の界面で両材料の混合が生じ、その結果、正極集電体形成用粉末の粒子と、正極活物質粉末の粒子との接触面積が増加し、電池の内部抵抗を低減することができるからである。

【 0 0 7 8 】

本実施態様においては、正極集電体形成工程および正極層形成工程の他に、通常、後述する固体電解質層形成工程、負極層形成工程および負極集電体形成工程等を行う。これらの工程は、正極集電体形成工程および正極層形成工程に対して、任意のタイミングで行うことができる。すなわち、これらの工程を、正極集電体形成工程および正極層形成工程の前に行っても良く、正極集電体形成工程および正極層形成工程の後に行っても良い。また、本実施態様においては、正極集電体形成用材料、正極層形成用材料、固体電解質粉末、負極層形成用材料、負極集電体形成用材料を順次積層し、これらを同時にプレスしても良い。

【 0 0 7 9 】

(2) その他の工程

その他の工程については、上記「 1 . 第一実施態様」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【 0 0 8 0 】

なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

【実施例】

【 0 0 8 1 】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

[実施例]

不活性ガス雰囲気中で、全固体電池を作製した。まず、正極集電体形成用粉末として S U S 粉末(平均粒径 1 0 μ m)、正極活物質粉末として L i C o O ₂ 粉末(平均粒径 1 0 μ m)、負極活物質として I n 箔(厚さ 1 0 0 μ m)、を用意した。次に、L i ₂ S (日本化学工業製)および P ₂ S ₅ (アルドリッチ製)を遊星型ボールミルで粉碎混合することにより、硫化物系固体電解質粉末としての L i ₂ S - P ₂ S ₅ 粉末を作製した。

【 0 0 8 2 】

次に、プレス機を用意し、硫化物系固体電解質粉末(L i ₂ S - P ₂ S ₅)を添加し 1 . 3 t / c m ² でプレスし、プレスした硫化物系固体電解質粉末の一方の表面上に正極活物質粉末(L i C o O ₂ 粉末)を添加し 5 . 1 t / c m ² でプレスし、その上に正極集電体形成用粉末(S U S 粉末)を添加し 5 . 1 t / c m ² でプレスし、さらに、プレスした硫化物系固体電解質粉末の他方の表面上に負極活物質(I n 箔)を置き 1 . 3 t / c m ² でプレスし、正極集電体 / 正極層 / 硫化物系固体電解質層 / 負極層の積層体を得た。さらに、この積層体の負極層の表面に負極集電体(S U S 平板、厚さ 1 0 m m)を配置し、全固体電池を得た。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

[比較例]

正極集電体として、S U S 平板（厚さ 1 0 m m ）を用いたこと以外は、実施例と同様にして全固体電池を得た。

【 0 0 8 4 】

[評価]

実施例および比較例で作製した全固体電池の内部抵抗を評価した。内部抵抗には交流インピーダンス法を用い、以下の条件で測定を行った。

周波数範囲：1 0 M H z ~ 0 . 1 H z

電圧振幅：5 m V

装置：Solartron社製、1 2 6 0 型インピーダンスアナライザー

10

【 0 0 8 5 】

その結果を図 8 に示す。実施例の全固体電池の内部抵抗は 4 3 であつたのに対して、比較例の全固体電池の内部抵抗は 5 3 であつた。すなわち、実施例の全固体電池は、比較例の全固体電池に比べて、内部抵抗が 1 0 低下したことが確認された。これは、S U S 粉末を用いることにより、正極集電体と正極層との接触面積が大きくなったことに起因するものであると考えられる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 8 6 】

【 図 1 】本発明の全固体電池の発電要素の一例を示す概略断面図である。

20

【 図 2 】本発明に用いられる正極体を説明する概略断面図である。

【 図 3 】本発明に用いられる正極体を説明する概略断面図である。

【 図 4 】本発明に用いられる正極体および固体電解質層を説明する概略断面図である。

【 図 5 】本発明の全固体電池の発電要素の他の例を説明する概略断面図である。

【 図 6 】本発明の全固体電池の製造方法の一例を示す概略断面図である。

【 図 7 】本発明の全固体電池の製造方法の一例を示す概略断面図である。

【 図 8 】実施例および比較例の全固体電池のインピーダンスプロットである。

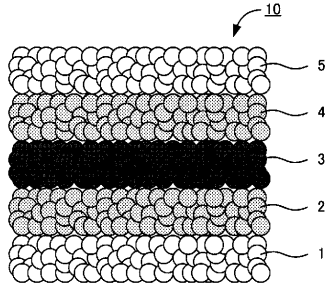
【 符号の説明 】

【 0 0 8 7 】

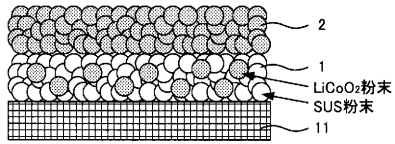
- 1 ... 正極集電体
- 2 ... 正極層
- 3 ... 固体電解質層
- 4 ... 負極層
- 5 ... 負極集電体
- 6 ... 発電単位
- 7 ... 中間集電体
- 1 0 ... 発電要素

30

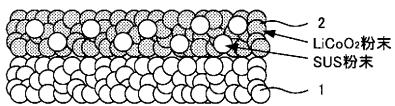
【 図 1 】



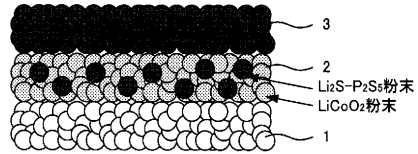
【 図 2 】



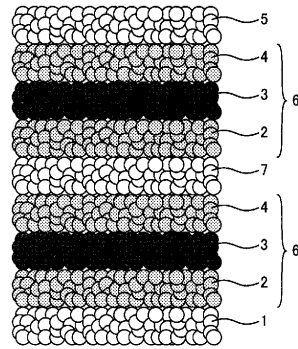
【 図 3 】



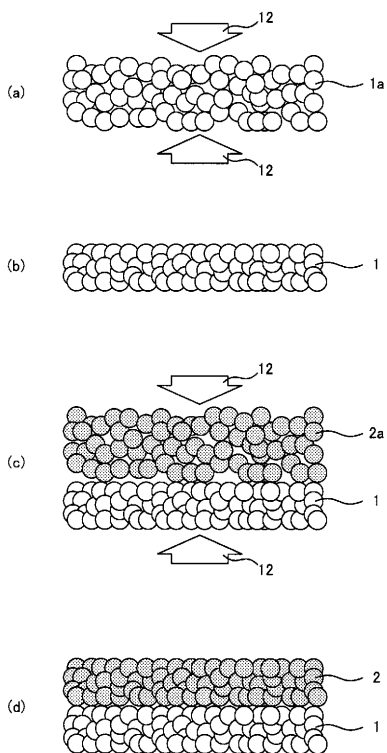
【 図 4 】



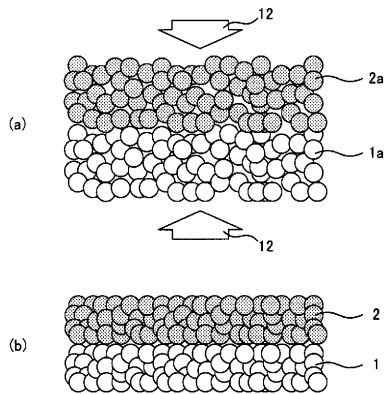
【 図 5 】



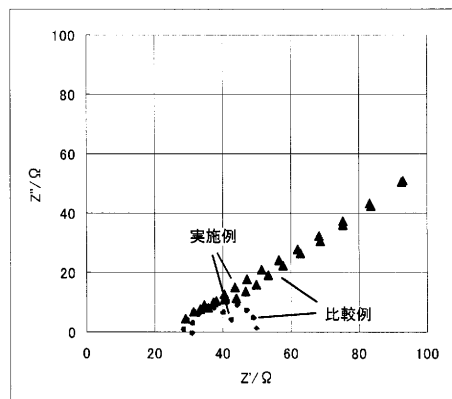
【 図 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I
H 0 1 M 10/0585 (2010.01) H 0 1 M 10/0585
H 0 1 M 6/18 (2006.01) H 0 1 M 6/18 Z

(72) 発明者 齋藤 俊哉
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 吉田 安子

(56) 参考文献 特開昭64-071068(JP,A)
特開2008-027581(JP,A)
特開2008-027662(JP,A)
特開2004-047161(JP,A)
特開2002-042862(JP,A)
特開2001-273928(JP,A)

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