

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7525404号
(P7525404)

(45)発行日 令和6年7月30日(2024.7.30)

(24)登録日 令和6年7月22日(2024.7.22)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/0585(2010.01)	H 0 1 M	10/0585
H 0 1 M 10/0562(2010.01)	H 0 1 M	10/0562
H 0 1 M 4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13
H 0 1 M 50/531 (2021.01)	H 0 1 M	50/531
H 0 1 M 50/548 (2021.01)	H 0 1 M	50/548 1 0 1

請求項の数 5 (全17頁)

(21)出願番号	特願2020-565731(P2020-565731)	(73)特許権者	000003067 T D K株式会社 東京都中央区日本橋二丁目5番1号
(86)(22)出願日	令和2年1月6日(2020.1.6)	(74)代理人	100141139 弁理士 及川 周
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/000035	(74)代理人	100163496 弁理士 荒 則彦
(87)国際公開番号	WO2020/145226	(74)代理人	100169694 弁理士 荻野 彰広
(87)国際公開日	令和2年7月16日(2020.7.16)	(74)代理人	100114937 弁理士 松本 裕幸
審査請求日	令和4年12月9日(2022.12.9)	(72)発明者	田中 一正 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内
(31)優先権主張番号	特願2019-2251(P2019-2251)	審査官	井原 純
(32)優先日	平成31年1月10日(2019.1.10)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 全固体電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

積層体と正極外部電極と負極外部電極とを備え、
前記積層体は、正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層との間にある固体電解質層と、を備え、
前記正極外部電極は、前記積層体の正極側端面において、前記正極層と接続され、
前記負極外部電極は、前記積層体の負極側端面において、前記負極層と接続され、
前記正極層は、前記積層体の積層方向からの平面視で、前記正極側端面から前記負極側端面に向って延びる正極主部と、前記正極側端面に沿って前記正極主部から突出し前記正極側端面と交差する側面に至る正極副部とを有し、
前記正極主部と前記正極副部とはそれぞれ、前記正極外部電極に接続され、
前記負極層は、前記積層体の積層方向からの平面視で、前記負極側端面から前記正極側端面に向って延びる負極主部と、前記負極側端面に沿って前記負極主部から突出し前記負極主部から前記正極側端面と交差する側面に至る負極副部とを有し、
前記負極主部と前記負極副部とはそれぞれ、前記負極外部電極に接続され、
前記積層方向からの平面視した際に、前記側面における前記正極副部の長さ L_1 、前記側面における前記負極副部の長さ L_2 、及び、前記側面の長さ L_3 が、
 $20 \mu m < (L_1 + L_2) < L_3 \dots (1)$
の関係を満たす、全固体電池。

【請求項2】

前記積層方向からの平面視した際に、前記側面における前記正極副部の長さ L_1 、前記側面における前記負極副部の長さ L_2 、及び、前記側面の長さ L_3 が、

$$60 \mu\text{m} \quad (L_1 + L_2) < L_3 \dots (2)$$

の関係を満たす、請求項 1 に記載の全固体電池。

【請求項 3】

前記側面における前記正極副部の長さ L_1 、前記側面における前記負極副部の長さ L_2 が同一である、請求項 1 または 2 に記載の全固体電池。

【請求項 4】

前記側面における前記正極副部の長さ L_1 と前記側面の長さ L_3 とが、

$$(L_3 \times 2\%) \quad L_1 \quad (L_3 \times 49\%) \dots (3)$$

の関係を満たす、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の全固体電池。

【請求項 5】

前記側面における前記負極副部の長さ L_2 と前記側面の長さ L_3 とが、

$$(L_3 \times 2\%) \quad L_2 \quad (L_3 \times 49\%) \dots (4)$$

の関係を満たす、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の全固体電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、全固体電池に関する。本願は、2019年1月10日に、日本に出願された特願2019-002251に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

【背景技術】

【0002】

近年、エレクトロニクス技術の発達はめざましく、携帯電子機器の小型軽量化、薄型化、多機能化が図られている。それに伴い、電子機器の電源となる電池に対しては、小型軽量化、薄型化、信頼性の向上が強く望まれている。現在、汎用的に使用されているリチウムイオン二次電池は、イオンを移動させるための媒体として有機溶媒等の電解質（電解液）が従来から使用されている。しかし、電解液を含む電池は、電解液が漏出するという危険性がある。また、電解液に用いられる有機溶媒等は可燃性物質であるため、より安全性の高い電池が求められている。

【0003】

電池の安全性を高めるための一つの対策として、電解液に代えて、固体電解質を電解質として用いることが提案されている。電解質として固体電解質を用いるとともに、その他の構成要素も固体で構成されている全固体電池の開発が進められている。

【0004】

一般に全固体電池は、薄膜型とバルク型の2種類に分類される。薄膜型は、PVD法やゾルゲル法などの薄膜技術により作製される。バルク型は、活物質や粒界抵抗の低い硫化物系固体電解質の粉末成型により作製される。薄膜型は、活物質を厚くすることや高積層化することが困難であり、容量が小さく、製造コストが高いという問題がある。バルク型は、硫化物系固体電解質を用いるため、水と反応した際に硫化水素が発生する。バルク型は、大気中での取り扱いが困難であり、露点の管理されたグローブボックス内で作製する必要がある。したがって、バルク型は、安全性と製造環境が限定されることが課題となっている。

【0005】

また、大気中で化学的に安定である酸化物系の固体電解質を用いた積層型の全固体電池もある。例えば特許文献1には、(イ)積層体形成工程、(ロ)形成した積層体のプレス工程、(ハ)プレスした積層体の焼成工程からなる、一括焼成型高多層全固体型リチウムイオン二次電池の製造方法が開示されている。特許文献1に記載の全固体電池は、負極活物質と負極集電体からなる負極と、正極活物質と正極集電体からなる正極と、負極と正極とで挟まれた固体電解質とが複数積層されている。

【0006】

10

20

30

40

50

また全固体電池の両端には、積層体を挟持するように一对の外部電極が形成され、一对の外部電極はそれぞれ、正極または負極と接続している。それぞれの外部電極と正極または負極は、充放電反応によって生じる活物質の体積膨張によって、接続面が剥離する場合がある。接続面の剥離はサイクル特性の低下の原因となる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【文献】特開2016-207540号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的は外部電極と正極層又は負極層との接合性を高めることで、サイクル特性に優れた全固体電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の一態様に係る全固体電池は、積層体と正極外部電極と負極外部電極とを備え、前記積層体は、正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層との間にある固体電解質層と、を備え、前記正極外部電極は、前記積層体の正極側端面において、前記正極層と接続され、前記負極外部電極は、前記積層体の負極側端面において、前記負極層と接続され、前記正極層は、前記積層体の積層方向からの平面視で、前記正極側端面から前記負極側端面に向かって延びる正極主部と、前記正極側端面に沿って前記正極主部から突出し前記正極側端面と交差する側面に至る正極副部とを有し、前記負極層は、前記積層体の積層方向からの平面視で、前記負極側端面から前記正極側端面に向かって延びる負極主部と、前記負極側端面に沿って前記負極主部から突出し前記負極主部から前記正極側端面と交差する側面に至る負極副部とを有し、前記積層方向からの平面視した際に、前記側面における前記正極副部の長さ L_1 、前記側面における前記負極副部の長さ L_2 、及び、前記側面の長さ L_3 が、 $20\mu\text{m} < (L_1 + L_2) < L_3 \dots (1)$ の関係を満たす。

【0010】

係る構成によれば、外部電極と電極層の接触面積が増える。外部電極と電極層の接触面積の増加は、充放電反応に伴う正極層及び負極層の体積膨張により、外部電極が正極層又は負極層から剥離することを抑制する。この結果、優れたサイクル特性を有する全固体電池が得られる。側面における正極副部の長さ L_1 と側面における副極副部の長さ L_2 の合計が、積層体の側面の長さ L_3 と一致すると、外部電極同士が短絡する。一方、側面における正極副部の長さ L_1 と側面における副極副部の長さ L_2 との合計が $20\mu\text{m}$ よりも短くなると、外部電極と電極層との接合強度が不十分であり、優れたサイクル特性が得られにくくなる。

【0011】

上記態様にかかる全固体電池は、前記積層方向からの平面視した際に、前記側面における前記正極副部の長さ L_1 、前記側面における前記負極副部の長さ L_2 、及び、前記側面の長さ L_3 が、 $60\mu\text{m} < (L_1 + L_2) < L_3 \dots (2)$ の関係を満たしてもよい。

【0012】

上記態様にかかる全固体電池は、前記側面における前記正極副部の長さ L_1 、前記側面における前記負極副部の長さ L_2 が同一であってもよい。

【0013】

係る構成によれば、充放電反応に伴う正極層と負極層の体積膨張を好適に抑制することができる。

【0014】

上記態様にかかる全固体電池は、前記側面における前記正極副部の長さ L_1 と前記側面の長さ L_3 とが、 $(L_3 \times 2\%) < L_1 < (L_3 \times 49\%) \dots (3)$ を満たしてもよい。ま

10

20

30

40

50

た上記態様にかかる全固体電池は、前記側面における前記負極副部の長さ L_2 と前記側面の長さ L_3 とが、 $(L_3 \times 2\%) \leq L_2 \leq (L_3 \times 49\%) \dots (4)$ を満たしてもよい。

【0015】

係る構成によれば、より優れたサイクル特性が得られる。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、サイクル特性に優れた全固体電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】第1実施形態の全固体電池における積層方向の断面図を示す。

10

【図2】図1におけるA-A断面図を示す。

【図3】図1におけるB-B断面図を示す。

【図4】図2の断面における積層体20を詳細に示す。

【図5】図3の断面における積層体20を詳細に示す。

【図6】第2実施形態の全固体電池における積層体の断面図を示す。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明の全固体電池について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合がある。したがって、図面に記載の各構成要素の寸法比率などは、実

20

【0019】

[第1実施形態]

まず初めに、本発明の第1実施形態に係る全固体電池について説明する。図1は、第1実施形態の全固体電池を積層方向に沿って切断した断面図である。図2は、図1におけるA-A線に沿って切断した断面図である。図2は、正極種電体層31に沿って全固体電池を切断した断面図である。図3は、図1におけるB-B線に沿って切断した断面図である。図3は、負極種電体層41に沿って全固体電池を切断した断面図である。

30

【0020】

図1に示すように、全固体電池1は、正極30と負極40と固体電解質50とが、積層された積層体20を含む。固体電解質層50は、正極30と負極40との間にあり、正極30又は負極40と外表面との間にもある。

【0021】

正極30は、正極集電体層31と正極活物質層32とを有する。正極活物質層32は、正極集電体層31の少なくとも一面に接する。負極40は、負極集電体層41と負極活物質層42とを有する。負極活物質層42は、負極集電体層41の少なくとも一面に接する。正極30および負極40が広がる同一平面内には、マージン層80がある。

【0022】

積層体20は、6面体である。積層体の外表面は、第1端面21、第2端面22、第1側面23、第2側面24、上面25、下面26からなる。

40

【0023】

第1端面21及び第2端面22は、積層方向に延びる面であり、後述する正極外部電極60又は負極外部電極70と接する面である。第1端面21と第2端面22とのうち正極外部電極60と接する面を正極側端面と称し、負極外部電極70と接する面を負極側端面と称する。

【0024】

第1側面23及び第2側面24は、積層方向に延びる面であり、第1端面21及び第2端面22と交差する面である。上面25及び下面26は、積層方向と直交する面である。

50

【 0 0 2 5 】

第 1 端面 2 1 には正極集電体層 3 1 が露出し、第 2 端面 2 2 には負極集電体層 4 1 が露出している。第 1 側面 2 3 は、上面 2 5 を上にして第 1 端面 2 1 側から見て右側の側面であり、第 2 側面 2 4 は、上面 2 5 を上にして第 1 端面 2 1 側から見て左側の側面である。第 1 端面 2 1 と第 2 端面 2 2 とは互いに対向し、第 1 側面 2 3 と第 2 側面 2 4 とは互いに対向している。後述するが、正極集電体層 3 1 及び負極集電体層 4 1 の一部は、第 1 側面 2 3 および第 2 側面 2 4 にも露出している。

【 0 0 2 6 】

正極外部電極 6 0 は、正極集電体層 3 1 と電氣的に接続する。正極外部電極 6 0 は、積層体 2 0 の第 1 端面 2 1 を覆っている。正極外部電極 6 0 と正極集電体 3 1 のうち第 1 端面 2 1、第 1 側面 2 3 及び第 2 側面 2 4 に露出した部分とが接続されることで、正極集電体 3 1 と正極外部電極 6 0 とは電氣的に接続される。

10

【 0 0 2 7 】

負極外部電極 7 0 は、負極集電体層 4 1 と電氣的に接続する。負極外部電極 7 0 は、積層体 2 0 の第 2 端面 2 2 を覆っている。負極外部電極 7 0 と負極集電体 4 1 のうち第 2 端面 2 2、第 1 側面 2 3 及び第 2 側面 2 4 に露出した部分とが接続されることで、負極集電体層 4 1 と負極外部電極 7 0 とが電氣的に接続される。

【 0 0 2 8 】

本明細書中において、正極活物質および負極活物質のいずれか一方または両方を総称として活物質と呼び、正極活物質層 3 2 および負極活物質層 4 2 のいずれか一方または両方を総称して活物質層と呼び、正極活集電体層 3 1 および負極集電体層 4 1 のいずれか一方または両方を総称して集電体層と呼び、正極 3 0 および負極 4 0 のいずれか一方または両方を総称して電極層と呼び、第 1 端面 2 1 および第 2 端面 2 2 を総称して端面と呼び、第 1 側面 2 3 および第 2 側面 2 4 を総称して側面と呼び、正極外部電極 6 0 および負極外部電極 7 0 を総称して外部電極と呼ぶことがある。

20

【 0 0 2 9 】

図 4 は、図 1 における A - A 線に沿って切断した断面図であり、積層体 2 0 のみを抜き出した図である。正極 3 0 は、面内に広がる層である。正極 3 0 は、積層方向からの平面視で、正極主部 3 0 1 と正極副部 3 0 2 とを有する。

【 0 0 3 0 】

正極主部 3 0 1 は正極 3 0 のうち第 1 端面 2 1 から第 2 端面 2 2 に向って延びる部分である。正極主部 3 0 1 は、例えば、第 1 端面 2 1 から第 2 端面 2 2 に向って広がる矩形の領域である。正極主部 3 0 1 は、その 1 辺（正極主端部）が第 1 端面 2 1 に露出している。

30

【 0 0 3 1 】

正極副部 3 0 2 は、正極 3 0 のうち正極主部 3 0 1 から第 1 側面 2 3 又は第 2 側面 2 4 に向って突出する部分である。正極副部 3 0 2 は、正極主部 3 0 1 から第 1 側面 2 3 又は第 2 側面 2 4 に向って広がる矩形の領域であり、図 4 では 2 つの矩形の領域からなる。正極副部 3 0 2 は、第 1 端面 2 1 の一部と、第 1 側面 2 3 又は第 2 側面 2 4 の一部と、に露出している。2 つの正極副部 3 0 2 のうち一方の正極副部 3 0 2 は、1 辺が第 1 端面 2 1 の一部に露出し、別の 1 辺が第 1 側面 2 3 の一部に露出している。また、2 つの正極副部 3 0 2 のうち他方の正極副部 3 0 2 は、1 辺が第 1 端面 2 1 の一部に露出し、別の 1 辺が第 2 側面 2 4 の一部に露出している。正極副部 3 0 2 のうち積層体の端面および側面に露出している部分を正極副端部と定義する。

40

【 0 0 3 2 】

図 5 は、図 1 における B - B 線に沿って切断した断面図であり、積層体 2 0 のみを抜き出した図である。図 5 に示すように、負極 4 0 も正極 3 0 と同様に、積層方向からの平面視で、負極主部 4 0 1 と負極副部 4 0 2 とを有する。

【 0 0 3 3 】

負極主部 4 0 1 は負極 4 0 のうち、第 2 端面 2 2 から第 1 端面 2 1 に向って延びる部分である。負極主部 4 0 1 は、例えば、第 2 端面 2 2 から第 1 端面 2 1 に向って広がる矩形

50

の領域である。負極主部 401 は、その 1 辺（負極主端部）が第 2 端面 22 に露出している。

【0034】

負極副部 402 は、負極 40 のうち、負極主部 401 から第 1 側面 23 又は第 2 側面 24 に向って突出する部分である。負極副部 402 は、負極主部 401 から第 1 側面 23 又は第 2 側面 24 に向って広がる矩形の領域であり、図 5 では 2 つの矩形の領域からなる。負極副部 402 は、第 2 端面 22 の一部と、第 1 側面 23 又は第 2 側面 24 の一部と、に露出している。2 つの負極副部 402 のうち一方の負極副部 402 は、1 辺が第 2 端面 22 の一部に露出し、別の辺が第 1 側面 23 の一部に露出している。また 2 つの負極副部 402 のうち他方の負極副部 402 は、1 辺が第 2 端面 22 の一部に露出し、別の 1 辺が第 2 側面 24 の一部に露出している。負極副部 402 のうち積層体の端面および側面に露出している部分を負極副端部と定義する。

10

【0035】

従来の全固体電池における電極層は、本実施形態の正極主部 301、負極主部 401 に対応する形状のみを有している構成だったのに対して、本実施形態の電極層においては正極副部 302、負極副部 402 を有している点で従来と異なる。正極副部 302、負極副部 402 を有していることによって、積層体 20 の端面および側面に露出する電極層の面積が増加する。すなわち、前述した正極副端部および負極副端部の分だけ、従来の全固体電池と比べて積層体 20 の端面および側面に露出する電極層の面積が増加しており、外部電極と電極層の接触面積が増える。その結果、充放電反応に伴う電極層の体積膨張に対して、外部電極が電極から剥離することを抑制できる。この結果、優れたサイクル特性を有する全固体電池が得られる。

20

【0036】

図 4 および図 5 に記載のように、正極副部 302 のうち側面（第 1 側面 23 又は第 2 側面 24）に露出する部分の長さ L_1 、負極副部 402 のうち側面（第 1 側面 23 又は第 2 側面 24）に露出する部分の長さ L_2 、第 1 側面 23 又は第 2 側面 24 の長さを L_3 と定義した際に、下記式（1）を満たすように設定する。ここで、長さ L_1 、 L_2 、 L_3 は、第 1 側面 23 と第 2 側面 24 とのうち同一側面における長さの関係である。また、これらの長さは全て、積層方向と直交する面内の第 1 側面 23 と平行な方向（第 1 方向）におけるそれぞれの長さである。

30

$$20 \mu\text{m} < (L_1 + L_2) < L_3 \dots (1)$$

【0037】

$(L_1 + L_2)$ が $20 \mu\text{m}$ 未満の寸法となってしまうと、積層体 20 に露出した電極層の面積が十分ではなく、外部電極と電極層の接触面積を十分確保できず、所望のサイクル特性を得られづらくなる。

【0038】

また、 L_1 および L_2 は下記式（2）を満たすように設定することがより好ましい。

$$60 \mu\text{m} < (L_1 + L_2) \leq L_3 \dots (2)$$

【0039】

$(L_1 + L_2)$ を $60 \mu\text{m}$ 以上とすることで、 $(L_1 + L_2)$ が $20 \sim 59 \mu\text{m}$ の範囲内に設定するよりもより顕著に接触面積を増やすことができ、ひいては所望のサイクル特性を得られやすくなる。

40

【0040】

さらに、 L_1 は下記式（3）を満たすことが好ましく、 L_2 は下記式（4）を満たすことが好ましい。また L_1 および L_2 は下記式（3）、（4）を共に満たすことがより好ましい。式（3）又は式（4）を満たすことで、サイクル特性をより高めることが可能となる。

$$(L_3 \times 2\%) < L_1 < (L_3 \times 49\%) \dots (3)$$

$$(L_3 \times 2\%) < L_2 < (L_3 \times 49\%) \dots (4)$$

また L_1 および L_2 は下記式（5）を満たしてもよい

50

($L_3 \times 4\%$) $L_1 + L_2$ ($L_3 \times 49\%$) ... (5)

【0041】

($L_1 + L_2$)が L_3 と同一の寸法となってしまうと、正極外部電極60と負極外部電極70を積層体20に形成した際に、互いが接触する可能性が高まる。正極外部電極60と負極外部電極70とが接触すると、短絡する。

【0042】

(固体電解質)

本実施形態の全固体電池1の固体電解質層50は、電子の伝導性が小さく、リチウムイオンの伝導性が高い固体電解質材料を含む。例えばナシコン型、ガーネット型、ペロブスカイト型の結晶構造を有する酸化物系リチウムイオン伝導体等の一般的な固体電解質材料を用いることができる。固体電解質層50は、例えば、リン酸チタンアルミニウムリチウム($Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0.6$))、 $Li_{3+x}Si_xP_{1-x}O_4$ ($0.4 \leq x \leq 0.6$)、 $Li_{3.4}V_{0.4}Ge_{0.6}O_4$ 、リン酸ゲルマニウムリチウム($LiGe_2(PO_4)_3$)、 $Li_2OV_2O_5-SiO_2$ 、 $Li_2O-P_2O_5-B_2O_3$ 、 Li_3PO_4 、 $Li_{0.5}La_{0.5}TiO_3$ 、 $Li_{14}Zn(GeO_4)_4$ 、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ よりなる群から選択される少なくとも1種であってもよい。

【0043】

本実施形態の固体電解質材料として、ナシコン型の結晶構造を有するリチウムイオン伝導体を用いてもよい。ナシコン型の結晶構造を有するリチウムイオン伝導体は、例えば、 $LiTi_2(PO_4)_3$ (以下「LTP」と称する)、 $LiZr_2(PO_4)_3$ (以下「LZP」と称する)、 $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0.6$ 、以下「LATP」と称する)、 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0.6$ 、以下「LAGP」と称する)、 $Li_{1+x}Y_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ ($0 < x \leq 0.6$ 、以下「LYZP」と称する)で表される。

【0044】

固体電解質層50は、正極30及び負極40に用いられる活物質を含んでもよい。例えば、固体電解質層50は、活物質を構成する元素と同一の元素を含んでもよい。固体電解質層50が、活物質を構成する元素と同一の元素を含むことで、正極活物質層32及び負極活物質層42と固体電解質層50との界面における接合が、強固なものになる。

【0045】

正極活物質層32及び負極活物質層42は、それぞれリチウムイオンと電子を授受する正極活物質または負極活物質を含む。正極活物質層32及び負極活物質層42は、この他、導電助剤、導イオン助剤等を含んでもよい。正極活物質及び負極活物質は、リチウムイオンを効率的に挿入、脱離する。

【0046】

正極活物質層32又は負極活物質層42を構成する活物質には明確な区別がなく、2種類の化合物の電位を比較して、より貴な電位を示す化合物を正極活物質として用い、より卑な電位を示す化合物を負極活物質として用いることができる。また、リチウムイオン放出とリチウムイオン吸蔵を同時に併せ持つ化合物であれば、正極活物質層32および負極活物質層42に同一の化合物を用いても良い。そのため、以下、まとめて活物質について説明する。

【0047】

活物質には、遷移金属酸化物、遷移金属複合酸化物等を用いることができる。例えば、遷移金属酸化物、遷移金属複合酸化物としては、リチウムマンガン複合酸化物($Li_2Mn_aMa_{1-a}O_3$ ($0.8 \leq a \leq 1$, $Ma = Co, Ni$))、コバルト酸リチウム($LiCoO_2$)、ニッケル酸リチウム($LiNiO_2$)、リチウムマンガンスピネル($LiMn_2O_4$)、一般式： $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ ($x + y + z = 1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$)で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物(LiV_2O_5)、オリビン型 $LiMbPO_4$ (ただし、Mbは、Co、Ni、Mn、Fe、Mg、Nb

10

20

30

40

50

、Ti、Al、Zrより選ばれる1種類以上の元素)、リン酸バナジウムリチウム($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 又は LiVOPO_4)、 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 - \text{LiMCO}_2$ ($\text{M} = \text{Mn}$ 、 Co 、 Ni)で表されるLi過剰系固溶体正極、チタン酸リチウム($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、 $\text{Li}_s\text{Ni}_t\text{Co}_u\text{Al}_v\text{O}_2$ ($0.9 < s < 1.3$ 、 $0.9 < t + u + v < 1.1$)で表される複合金属酸化物等が挙げられる。また、上記複合金属酸化物の他、Li金属、Li-Al合金、Li-In合金、炭素、ケイ素(Si)、酸化ケイ素(SiO_x)、チタン酸化物(TiO_2)、等の金属、合金、金属酸化物を活物質に用いることができる。

【0048】

本実施形態の活物質としては、リン酸化合物を主成分として含むことが好ましく、例えば、リン酸バナジウムリチウム(LiVOPO_4 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_4(\text{VO})(\text{PO}_4)_2$)、ピロリン酸バナジウムリチウム($\text{Li}_2\text{VOP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{VP}_2\text{O}_7$)、及び $\text{Li}_9\text{V}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3(\text{PO}_4)_2$ のいずれか一つまたは複数であってもよく、特に、 LiVOPO_4 及び $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の一方または両方であることが好ましい。

10

【0049】

主成分とは、活物質層における活物質全体に対する、リン酸化合物の占める割合が50質量部より大きいことを指し、リン酸化合物の占める割合が80重量部以上であることが好ましい。

【0050】

また、これらの活物質は、各元素の一部を異種元素に置換していたり、化学両論組成から変化していてもよい。例えば、 LiVOPO_4 及び $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ は、リチウムの欠損がある方が好ましく、 Li_xVOPO_4 ($0.94 < x < 0.98$)や $\text{Li}_x\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ ($2.8 < x < 2.95$)であればより好ましい。

20

【0051】

導電助剤としては、例えば、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、グラファイト、グラフェン、活性炭等の炭素材料、金、銀、パラジウム、白金、銅、スズ等の金属材料が挙げられる。

【0052】

導イオン助剤としては、例えば、固体電解質である。この固体電解質は、具体的に例えば、固体電解質層50に用いられる材料と同様の材料を用いることができる。

30

【0053】

導イオン助剤として固体電解質を用いる場合、導イオン助剤と、固体電解質層3に用いる固体電解質とが同じ材料を用いることが好ましい。

【0054】

(正極集電体および負極集電体)

本実施形態の全固体電池1の正極集電体層31および負極集電体層41を構成する材料は、導電率が大きい材料を用いるのが好ましく、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、ニッケルなどを用いるのが好ましい。特に、銅はリン酸チタンアルミニウムリチウムと反応し難く、さらに全固体電池の内部抵抗の低減効果があるためより好ましい。正極集電体層31および負極集電体層41を構成する材料は、正極と負極で同じであってもよいし、異なってもよい。

40

【0055】

また、本実施形態の全固体電池1の正極集電体層31および負極集電体層41は、それぞれ正極活物質および負極活物質を含んでもよい。

【0056】

正極集電体層31および負極集電体層41が、それぞれ正極活物質および負極活物質を含むことにより、正極集電体層31と正極活物質層32および負極集電体層41と負極活物質層42との密着性が向上する。

【0057】

正極集電体層31又は負極集電体層41における正極活物質又は負極活物質の比率は、

50

集電体として機能する限り特に限定はされないが、正極集電体と正極活物質、または負極集電体と負極活物質が、体積比率で90/10から70/30の範囲であることが好ましい。

【0058】

(マージン層)

本実施形態の全固体電池1のマージン層80は、例えば、正極30又は負極40が広がる面内において、正極30又は負極40以外の部分を埋める。本実施形態の全固体電池1のマージン層80は、固体電解質層50と正極30との段差、ならびに固体電解質層50と負極40との段差を解消するために設けられる。マージン層80は、例えば、正極30および負極40の同一平面内に設けられる。マージン層80は、固体電解質層50と正極30ならびに負極40との段差が解消する。その結果、固体電解質層50と電極層との緻密性が高くなり、全固体電池の製造過程における焼成による層間剥離(デラミネーション)や反りが生じにくくなる。

10

【0059】

マージン層80は、例えば固体電解質層50と同じ材料を含む。マージン層80は、例えば、ナシコン型の結晶構造を有するリチウムイオン伝導体であり、例えば、LTP、LZP、LATP、LAGP、LYZPである。

【0060】

(全固体電池の製造方法)

本実施形態の全固体電池1は、次のような手順で製造することができる。正極集電体層31、正極活物質層32、固体電解質層50、負極集電体層41、負極活物質層42、マージン層80の各材料をペースト化する。ペースト化の方法は、特に限定されないが、例えば、ビヒクルに前記各材料の粉末を混合してペースト化する。ここで、ビヒクルとは、液相における媒質の総称であり、溶媒、バインダー等が含まれる。グリーンシートまたは印刷層を成形するためのペーストに含まれるバインダーは特に限定されないが、ポリビニルアセタール樹脂、セルロース樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂などを用いることができ、これらの樹脂のうち少なくとも1種をスラリーが含むことができる。

20

【0061】

また、ペーストには可塑剤を含んでいてもよい。可塑剤の種類は特に限定されないが、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジイソノニル等のフタル酸エステル等を使用してもよい。

30

【0062】

係る方法により、正極集電体層用ペースト、正極活物質層用ペースト、固体電解質層用ペースト、負極活物質層用ペースト、負極集電体層用ペースト、マージン層用ペーストを作製する。

【0063】

作製した固体電解質層用ペーストをポリエチレンテレフタレート(PET)などの基材上に所望の厚みで塗布し、必要に応じ乾燥させ、固体電解質用グリーンシートを作製する。固体電解質用グリーンシートの作製方法は、特に限定されず、ドクターブレード法、ダイコーター、コンマコーター、グラビアコーター等の公知の方法で作製できる。次いで固体電解質用グリーンシートの上に正極活物質層32、正極集電体層31、正極活物質層32を順にスクリーン印刷で印刷積層し、正極30を形成する。さらに、固体電解質用グリーンシートと正極30との段差を埋めるために、正極層以外の領域にマージン層80をスクリーン印刷で形成し、正極層ユニットを作製する。

40

【0064】

負極層ユニットも正極層ユニットと同様の方法で作製することができる。固体電解質用グリーンシートの上に負極40とマージン層80をスクリーン印刷で形成し、負極層ユニットを作製する。

【0065】

そして正極層ユニットと負極層ユニットを交互にそれぞれの一端が一致しないようにオ

50

フセットを行って、積層する。さらに必要に応じて、前記積層体の両主面に、外層（カバー層）を設けてもよい。外層を積層することで、全固体電池の素子が複数含まれた積層基板が作製される。外層は固体電解質と同じ材料を用いることができ、固体電解質用グリーンシートを用いることができる。

【0066】

前記製造方法は、並列型の全固体電池を作製するものであるが、直列型の全固体電池の製造方法は、正極層の一端と負極層の一端とが一致するように、つまりオフセットを行わないで積層すればよい。

【0067】

さらに作製した積層基板を一括して金型プレス、温水等方圧プレス（WIP）、冷水等方圧プレス（CIP）、静水圧プレスなどで加圧し、密着性を高めることができる。加圧は加熱しながら行う方が好ましく、例えば40～95℃で実施することができる。

【0068】

作製した積層基板は、ダイシング装置を用いて切断することで、見焼成の全固体電池の積層体を得られる。

【0069】

前記全固体電池の積層体を脱バイおよび焼成することで、全固体電池が製造される。脱バイおよび焼成は、窒素雰囲気下で600～1000℃の温度で焼成を行うことができる。脱バイ、焼成の保持時間は、例えば0.1～6時間とする。

【0070】

さらに全固体電池1の積層体20から効率的に電流を引き出すため、外部電極を設ける。外部電極は、正極30と負極40とが交互に並列に接続しており、積層体20の対向する第1端面21、第2端面22と、対向する2つの第1側面23、第2側面24の一部とを介して接合する。したがって、積層体20の端面を挟持するように一对の外部電極が形成される。外部電極の形成方法は、スパッタリング法、スクリーン印刷法、またはディップコート法などが挙げられる。スクリーン印刷法、ディップコート法では、金属粉末、樹脂、溶剤を含む外部電極用ペーストを作製し、これを外部電極として形成する。次いで、溶剤を飛ばすための焼き付け工程、ならびに外部電極の表面に端子電極を形成させるため、めっき処理を行う。一方、スパッタリング法では、外部電極ならびに端子電極を直接形成することができるため、焼き付け工程、メッキ処理工程が不要となる。

【0071】

全固体電池1の積層体は、耐湿性、耐衝撃性を高めるために、例えばコインセル内に封止してもよい。封止方法は特に限定されず、例えば焼成後の積層体を樹脂で封止してもよい。また、Al₂O₃等の絶縁性を有する絶縁体ペーストを積層体の周囲に塗布またはディップコーティングし、この絶縁ペーストを熱処理することにより封止してもよい。

【0072】

[第2実施形態]

次に、第2実施形態に係る積層型全固体二次電池について説明する。なお、第2実施形態の説明では、第1実施形態と重複する構成については、同一の符号を付して、その説明を省略する。

【0073】

図6は、第2実施形態に係る全固体電池の積層体を負極40に沿って切断した断面図である。第2実施形態に係る全固体電池は、正極30側の構造は第1実施形態と同様だが、図6に示すように負極40が負極副部402を有さない点で第1実施形態と異なる。係る構成としても、第1実施形態と同様に体積膨張により外部電極と電極層との剥離を抑制できる。その結果、サイクル特性に優れた全固体電池を提供することができる。なお、本実施形態において、正極30が正極副部302を有し、負極40が負極副部402を有さない構成を例示したが、負極40が負極副部402を有し、正極30が正極副部302を有さない構成でも同様の効果が得られる。

【0074】

10

20

30

40

50

以上、本発明に係る実施形態について詳細に説明したが、前記の実施形態に限定されるものではなく、種々変形可能である。

【実施例】

【0075】

以下、前記の実施形態に基づいて、さらに実施例および比較例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。なお、ペーストの作製における材料の仕込み量の「部」表示は、断りのない限り、「質量部」を意味する。

【0076】

(実施例1)

(正極活物質および負極活物質の作製)

正極活物質および負極活物質として、以下の方法で作製した $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ を用いた。その作製方法としては、 Li_2CO_3 と V_2O_5 と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ とを出発材料とし、ボールミルで16時間湿式混合を行い、脱水乾燥した後に得られた粉体を850で2時間、窒素水素混合ガス中で仮焼した。仮焼品をボールミルで湿式粉碎を行った後、脱水乾燥して正極活物質粉末および負極活物質粉末を得た。この作製した粉体の組成が $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ であることは、X線回折装置を使用して確認した。

10

【0077】

(正極活物質層用ペーストおよび負極活物質層用ペーストの作製)

正極活物質層用ペーストおよび負極活物質層用ペーストは、ともに $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の粉末100部に、バインダーとしてエチルセルロース15部と、溶媒としてジヒドロターピネオール65部とを加えて、混合・分散して正極活物質層用ペーストおよび負極活物質層用ペーストを作製した。

20

【0078】

(固体電解質層用ペーストの作製)

固体電解質として、以下の方法で作製した $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ を用いた。その作製方法とは、 Li_2CO_3 と Al_2O_3 と TiO_2 と $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ を出発材料として、ボールミルで16時間湿式混合を行った後、脱水乾燥し、次いで得られた粉末を800で2時間、大気中で仮焼した。仮焼後、ボールミルで16時間湿式粉碎を行った後、脱水乾燥して固体電解質の粉末を得た。作製した粉体の組成が $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ であることは、X線回折装置(XRD)を使用して確認した。

30

【0079】

次いで、この粉末に、溶媒としてエタノール100部、トルエン200部を加えてボールミルで湿式混合した。その後、ポリビニルブチラール系バインダー16部とフタル酸ベンジルブチル4.8部をさらに投入し、混合して固体電解質層用ペーストを作製した。

【0080】

(固体電解質層用シートの作製)

固体電解質層用ペーストをドクターブレード法でPETフィルムを基材としてシートを成形し、厚さ15 μm の固体電解質層用シートを得た。

【0081】

(正極集電体層用ペーストおよび負極集電体層用ペーストの作製)

正極集電体および負極集電体として、Cuと $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ とを体積比率で80/20となるように混合した後、バインダーとしてエチルセルロース10部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50部を加えて混合・分散し、正極集電体層用ペーストおよび負極集電体層用ペーストを作製した。

40

【0082】

(マージン層用ペーストの作製)

マージン層用ペーストは、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ の粉末に、溶媒としてエタノール100部、トルエン100部を加えてボールミルで湿式混合し、次いでポリビニルブチラール系バインダー16部とフタル酸ベンジルブチル4.8部をさらに投入し、混合してマージン層用ペーストを作製した。

50

【 0 0 8 3 】

(外部電極ペーストの作製)

銀粉末とエポキシ樹脂、溶剤とを混合および分散させて、熱硬化型の外部電極ペーストを作製した。

【 0 0 8 4 】

これらのペーストを用いて、以下のようにして全固体電池を作製した。

【 0 0 8 5 】

(正極層ユニットの作製)

固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷を用いて図 4 の印刷パターンで厚さ $5 \mu\text{m}$ の正極活物質層を形成し、 80°C で 10 分間乾燥した。次に、その上にスクリーン印刷を用いて同様の印刷パターンで厚さ $5 \mu\text{m}$ の正極集電体層を形成し、 80°C で 10 分間乾燥した。さらにその上に、スクリーン印刷を用いて同様の印刷パターンで厚さ $5 \mu\text{m}$ の正極活物質層を再度形成し、 80°C で 10 分間乾燥することで、固体電解質層用シートに正極層を作製した。次いで、正極層の一端の外周に、スクリーン印刷を用いて前記正極層と略同一平面の高さのマージン層を形成し、 80°C で 10 分間乾燥した。次いで、PET フィルムを剥離することで、正極層ユニットのシートを得た。なお、前記印刷パターンにおける長さ X (第 1 側面 2 3 の長さ L_3)、幅 Y、側面に延出する正極層の一端 (第 1 側面 2 3 における正極副部 3 0 2 の長さ L_1) の寸法は、それぞれ焼成後に $5000 \mu\text{m}$ 、 $3500 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ になるように調整して印刷した。

【 0 0 8 6 】

(負極層ユニットの作製)

前記の固体電解質層用シート上に、スクリーン印刷を用いて図 5 の印刷パターンで厚さ $5 \mu\text{m}$ の負極活物質層を形成し、 80°C で 10 分間乾燥した。次に、その上にスクリーン印刷を用いて同様の印刷パターンで厚さ $5 \mu\text{m}$ の負極集電体層を形成し、 80°C で 10 分間乾燥した。さらにその上に、スクリーン印刷を用いて同様の印刷パターンで厚さ $5 \mu\text{m}$ の負極活物質層を再度形成し、 80°C で 10 分間乾燥することで、固体電解質層用シートに負極層を作製した。次いで、負極層の一端の外周に、スクリーン印刷を用いて前記負極層と略同一平面の高さのマージン層を形成し、 80°C で 10 分間乾燥した。次いで、PET フィルムを剥離することで、負極層ユニットのシートを得た。なお、前記印刷パターンにおける長さ X (第 1 側面 2 3 の長さ L_3)、幅 Y、側面に延出する負極層の一端 (第 1 側面 2 3 における負極副部 4 0 2 の長さ L_2) の寸法は、それぞれ焼成後に $5000 \mu\text{m}$ 、 $3500 \mu\text{m}$ 、 $10 \mu\text{m}$ になるように調整して印刷した。

【 0 0 8 7 】

(積層体の作製)

正極層ユニットと負極層ユニットを交互にそれぞれの一端が一致しないようにオフセットしながら複数積層し、積層基板を作製した。さら前記積層基板の両主面に、外層として固体電解質シートを複数積層した。なお、外層は積層体の焼成後の厚みが $500 \mu\text{m}$ になるように調整した。次いで、これを金型プレスにより熱圧着した後、切断して未焼成の全固体電池の積層体を作製した。次いで、前記積層体を脱バイ・焼成することで、全固体電池の積層体を得た。前記焼成は、窒素中で昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ で焼成温度 850°C まで昇温して、その温度に 2 時間保持し、自然冷却後に取り出した。

【 0 0 8 8 】

(外部電極形成工程)

前記全固体電池の積層体の両端面、および両側面に露出した正極と負極を覆うように外部電極ペーストを塗布し、 150°C 、30 分の熱硬化を行い、一对の外部電極を形成した。

【 0 0 8 9 】

(実施例 2 ~ 1 0)

実施例 2 ~ 1 0 の全固体電池は、正極層ユニットと負極層ユニットの作製において、 L_1 と L_2 の寸法を表 1 に示すように調整した以外は、実施例 1 と同様にして全固体電池を作製した。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 0 】

(実施例 1 1 ~ 1 3)

実施例 1 1 ~ 1 3 の全固体電池は、正極層ユニットと負極層ユニットの作製において、 L_1 と L_2 の寸法を表 1 に示すようにそれぞれ異なるように調整した以外は、実施例 1 と同様にして全固体電池を作製した。なお、実施例 1 2 に係る全固体電池においては、負極層ユニットの作製においてのみ従来と同様の構造、すなわち負極副部 4 0 2 を設けない構造（第 2 実施形態に対応する構造）とした。

【 0 0 9 1 】

(比較例 1、2)

比較例 1 の全固体電池は L_1 と L_2 の寸法を表 1 に示すように調整した以外は、実施例 1 と同様にして全固体電池を作製した。また比較例 2 の全固体電池は、正極層ユニットと負極層ユニットの作製において、共に正極副部 3 0 1、負極副部 4 0 1 を設けないようにしたこと以外は、実施例 1 と同様にして全固体電池を作製した。なお、正極と負極の対向する充放電反応に寄与する電極面積は、その他の実施例に係る全固体電池と同一にし、充放電容量は変わらないようにした。

10

【 0 0 9 2 】

(電池評価)

本実施例ならびに比較例で作製した全固体電池は、下記の電池特性について評価することができる。

【 0 0 9 3 】

[充放電サイクル試験]

本実施例ならびに比較例で作製した全固体電池は、例えば以下に示す充放電条件によって充放電サイクル特性を評価することができる。充放電電流の表記は、以降 C レート表記を使う。C レートは nC (μA) と表記され (n は数値)、公称容量 ($\mu A h$) を $1/n$ (h) で充放電できる電流を意味する。例えば $1C$ とは、 $1h$ で公称容量を充電できる充放電電流であり、 $2C$ であれば、 $0.5h$ で公称容量を充電できる充放電電流を意味する。例えば、公称容量 $100\mu A h$ の全固体電池の場合、 $0.1C$ の電流は $10\mu A$ (計算式 $100\mu A \times 0.1 = 10\mu A$) である。同様に $0.2C$ の電流は $20\mu A$ 、 $1C$ の電流は $100\mu A$ である。

20

【 0 0 9 4 】

充放電サイクル試験条件は、 $25^\circ C$ の環境下において、 $0.2C$ レートの定電流で $1.6V$ の電池電圧になるまで定電流充電 (CC 充電) を行い、その後、 $0.2C$ レートの定電流で $0V$ の電池電圧になるまで放電させた (CC 放電)。前記の充電と放電を 1 サイクルとし、これを 1000 サイクルまで繰り返した後の放電容量維持率を充放電サイクル特性として評価した。なお、本実施形態における充放電サイクル特性は、以下の計算式によって算出した。

30

$$1000 \text{ サイクル後の放電容量維持率} (\%) = (1000 \text{ サイクル後の放電容量} \div 1 \text{ サイクル後の放電容量}) \times 100$$

【 0 0 9 5 】

(結果)

表 1 に実施例 1 ~ 1 3 ならびに比較例 1、2 に係る全固体電池のサイクル特性の結果を示す。実施例 2 ~ 1 0 に係る全固体電池は、比較例に係る全固体電池よりもサイクル特性に優れる結果となった。正極と負極とのうち少なくとも一方が、正極副部又は負極副部を有し、これらを含んで正極及び負極が外部電極と接合したためである。また第 1 側面 2 3 における正極副部 3 0 2 の長さ L_1 と負極副部 4 0 2 の長さ L_2 の寸法の合計が、積層体の側面の長手方向に対して 100% 未満かつ $60\mu m$ 以上であると、サイクル特性が良好であった。正極副部 3 0 2 の長さ L_1 と負極副部 4 0 2 の長さ L_2 の寸法の合計が、第 1 側面 2 3 の長さ L_3 に対して 100% (比較例 1) になると、外部電極間で短絡した。

40

【 0 0 9 6 】

50

【表 1】

	L 3 [um]	L 1 [um]	L 2 [um]	L 1+L 2 [um]	L 1/L 3 [%]	L 2/L 3 [%]	(L 1/L 3)+(L 2/L 3) [%]	サイクル特性 (1000cyc)	シフト率 [%]
実施例1	5000	10	10	20	0.2	0.2	0.4	77	0
実施例2	5000	30	30	60	0.6	0.6	1.2	85	0
実施例3	5000	50	50	100	1	1	2	88	0
実施例4	5000	100	100	200	2	2	4	90	0
実施例5	5000	250	250	500	5	5	10	91	0
実施例6	5000	500	500	1000	10	10	20	92	0
実施例7	5000	1250	1250	2500	25	25	50	93	0
実施例8	5000	2000	2000	4000	40	40	80	93	0
実施例9	5000	2250	2250	4500	45	45	90	93	0
実施例10	5000	2450	2450	4900	49	49	98	93	0
実施例11	5000	400	100	500	8	2	10	88	0
実施例12	5000	500	0	500	10	0	10	88	0
実施例13	5000	4000	500	4500	80	10	90	86	0
比較例1	5000	2500	2500	5000	50	50	100	0	100
比較例2	5000	0	0	0	0	0	0	70	0

【0097】

以上、本発明を詳細に説明したが、上記実施形態および実施例は例示にすぎず、ここに開示される発明には上述の具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

【符号の説明】

【0098】

- 1・・・全固体電池
- 20・・・積層体
- 21・・・第1端面
- 22・・・第2端面
- 23・・・第1側面

10

20

30

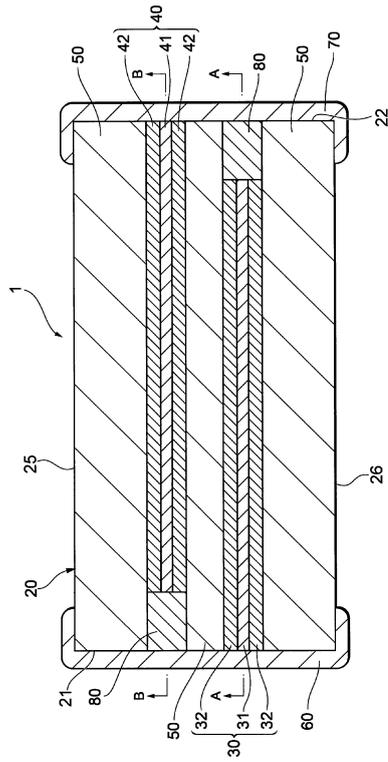
40

50

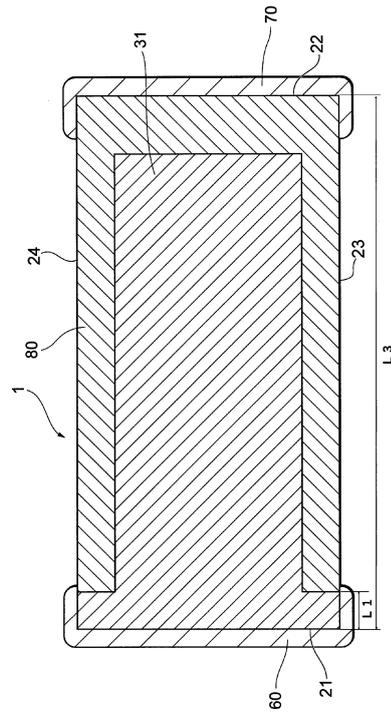
- 24 第2側面
- 30 正極
- 31 正極集電体層
- 32 正極活物質層
- 40 負極
- 41 負極集電体層
- 42 負極活物質層
- 50 固体電解質層
- 60 正極外部電極
- 70 負極外部電極
- 80 マージン層

【図面】

【図1】



【図2】



10

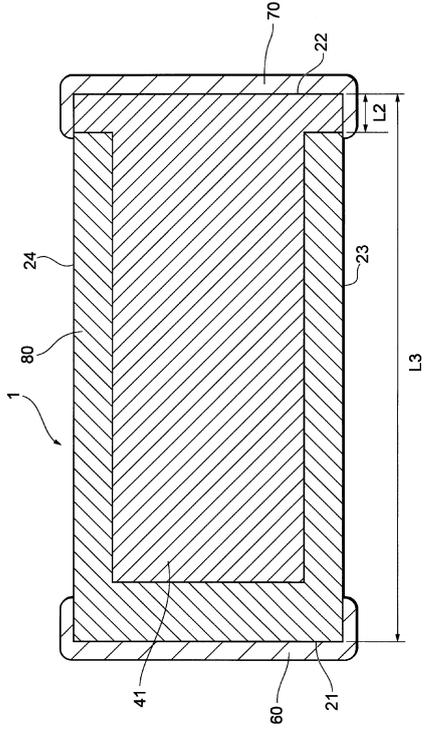
20

30

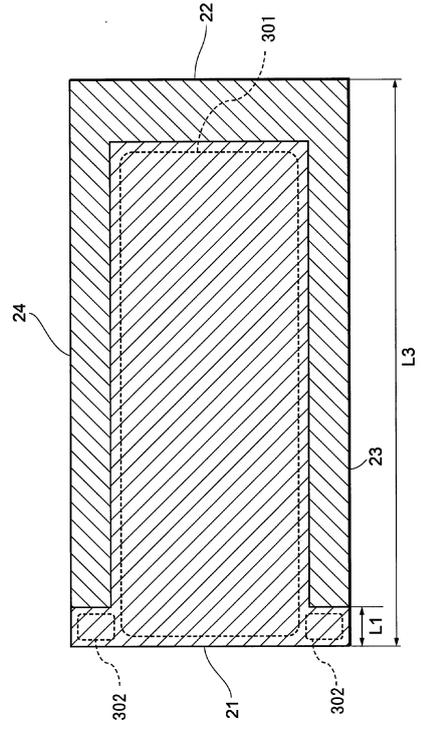
40

50

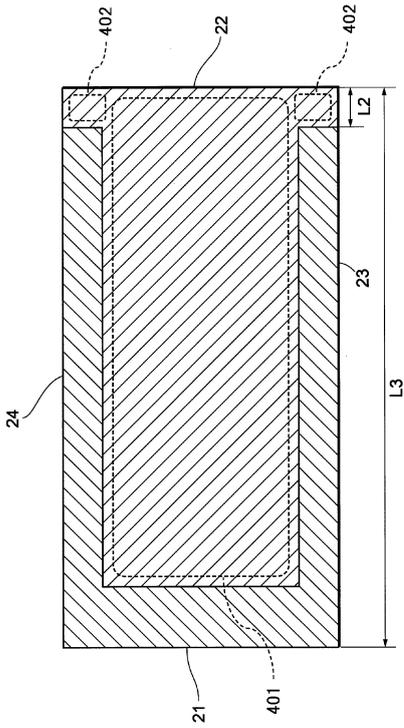
【図 3】



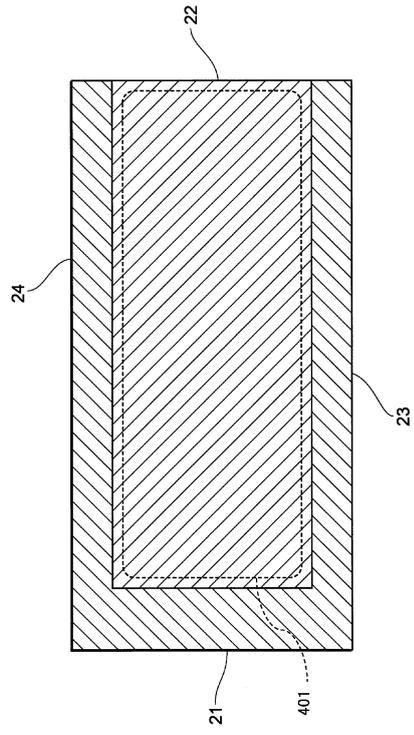
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2016/121416(WO,A1)

特開平11-026284(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01M 10/05 - 10/0587

H01M 10/36 - 10/39

H01M 4/00 - 4/62

H01M 50/50 - 50/598