(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
2024年4月11日(11.04.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/075771 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/036201

(22) 国際出願日： 2023年10月4日(04.10.2023)

(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 2022-162514 2022年10月7日(07.10.2022) JP

(71) 出願人：ＦＤＫ株式会社(**FDK CORPORATION**) [JP/JP]；〒1088212 東京都港区港南一丁目６番４１号 Tokyo (JP).

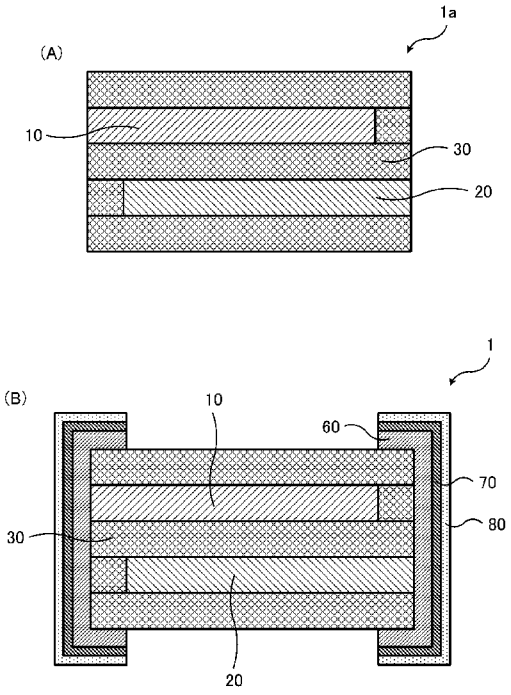
(72) 発明者：藤沢 友弘 (**FUJISAWA, Tomohiro**)；〒1088212 東京都港区港南一丁目６番４１号 ＦＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 中西 正典(**NAKANISHI, Masanori**)；〒1088212 東京都港区港南一丁目６番４１号 ＦＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 小林 正一(**KOBAYASHI, Masakazu**)；〒1088212 東京都港区港南一丁目６番４１号 ＦＤＫ株式会社内 Tokyo (JP). 加藤 充次(**KATO, Juji**)；〒1088212 東京都港区港南一丁目６番４１号 ＦＤＫ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：弁理士法人扶桑国際特許事務所 (**FUSO INTERNATIONAL PATENT FIRM**)；〒1920082 東京都八王子市東町９番８号 八王子東町センタービル５階 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) **Title:** SOLID-STATE BATTERY, AND SOLID-STATE BATTERY MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称： 固体電池及び固体電池の製造方法



(57) **Abstract:** The present invention makes it possible to stably obtain a solid-state battery having excellent cycle characteristics. A solid-state battery (1) includes: a positive electrode layer (10); a negative electrode layer (20) opposite to the positive electrode layer; and an electrolytic layer (30) provided therebetween. For example, the solid-state battery (1) has an impedance of 100000 Ω or more, which is measured by an AC impedance method before performing charging/discharging and which is estimated from a circular arc approximated in a frequency range from 0.3 Hz to 0.1 Hz on a complex number plane. The solid-state battery (1) exhibiting said impedance has excellent long-term cycle characteristics while having favorable initial characteristics without occurrence of short-circuiting. The solid-state battery (1) which has a good quality and has, in addition to initial characteristics, excellent cycle characteristics can be stably obtained before performing charging/discharging or before shipment.

WO 2024/075771 A1

[続葉有]

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:サイクル特性に優れた固体電池を安定的に得る。固体電池(１)は、正極層(１０)と、それと対向する負極層(２０)と、それらの間に設けられた電解質層(３０)とを含む。例えば、固体電池(１)は、充放電前に交流インピーダンス法により測定され、複素数平面上における０．３Ｈｚから０．１Ｈｚの周波数範囲で近似された円弧から見積もられるインピーダンスが、１０００００Ω以上である。このようなインピーダンスを示す固体電池(１)は、短絡のない良好な初期特性を有すると共に、優れた長期特性であるサイクル特性を有する。充放電前或いは出荷前に、初期特性に加え、サイクル特性にも優れた良品の固体電池(１)が安定的に得られる。

明　細　書

発明の名称 ： 固体電池及び固体電池の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、固体電池及び固体電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　固体電解質及び正極活物質を含有する正極層と、正極層と対向し固体電解質及び負極活物質を含有する負極層と、それらの間に設けられ固体電解質を含有する電解質層とを含む固体電池が知られている。

[0003]　このような固体電池に関し、例えば、イオン移動に伴う抵抗率と電子移動に伴う抵抗率との差を０ｋΩ・ｃｍ以上１００ｋΩ・ｃｍ以下とし、電極層内における局所反応を抑えて充放電効率を高める技術が知られている（特許文献１）。

[0004]　また、正極活物質、負極活物質及び固体電解質のいずれかにリン酸化合物を含有した、正極、負極、電解質層の積層体を、適度な水分の存在下で通電（充電）してその界面インピーダンスを低減し、充放電特性を高める技術が知られている（特許文献２）。

[0005]　また、検査技術として、初回充電前の二次電池の電極間に交流信号を印加してインピーダンスを測定し、複素数平面に表した正常電池及び短絡電池のインピーダンス測定結果の相違に基づき電極間での短絡の有無を判定する技術が知られている（特許文献３）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第２０１４／００２８５８号パンフレット

特許文献2：特開２００８－２４３５６０号公報

特許文献3：特開２００９－２８９７５７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] ところで、固体電解質及び正極活物質を含有する正極層と、正極層と対向し固体電解質及び負極活物質を含有する負極層と、それらの間に設けられ固体電解質を含有する電解質層とを含む固体電池では、その構成上及び製造プロセス上、複数の個体間で特性にばらつきが生じ得る。例えば、繰り返しの充放電に対して一定の性能が得られるか否かを示す指標となるサイクル特性にばらつきが生じる場合がある。この場合、複数の固体電池の中に良好なサイクル特性を示さないものが含まれてくることが起こり得る。これまでの技術では、例えば、充放電前或いは出荷前に予め、初期特性について良品と不良品の弁別はできても、長期特性であるサイクル特性について良品と不良品を十分に弁別することが難しく、サイクル特性に優れた固体電池を安定的に得ることができない場合があった。

[0008] １つの側面では、本発明は、サイクル特性に優れた固体電池を安定的に得ることを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] １つの態様では、正極層と、前記正極層と対向する負極層と、前記正極層と前記負極層との間に設けられた電解質層と、を含み、充放電前に交流インピーダンス法により測定され、複素数平面上における０．３Ｈｚから０．１Ｈｚの周波数範囲で近似された円弧から見積もられるインピーダンスが、１００００００Ω以上である、固体電池が提供される。

[0010] １つの態様では、正極層と、前記正極層と対向する負極層と、前記正極層と前記負極層との間に設けられた電解質層と、を含み、充放電前に交流インピーダンス法により測定される、複素数平面上におけるインピーダンスにおいて、１Ｈｚの実部が１４０Ω以下、虚部が－４００Ω以下である、固体電池が提供される。

[0011] １つの態様では、正極層と、前記正極層と対向する負極層と、前記正極層と前記負極層との間に設けられた電解質層と、を含み、充放電前に交流インピーダンス法により測定される、複素数平面上におけるインピーダンスにおいて、１０Ｈｚの実部が６８Ω以下、虚部が－５６Ω以下である、固体電池

が提供される。

[0012] また、別の態様では、上記のような各固体電池の製造方法が提供される。

発明の効果

[0013] １つの側面では、サイクル特性に優れた固体電池を安定的に得ることが可能になる。

本発明の目的、特徴及び利点は、本発明の例として好ましい実施の形態を表す添付の図面と関連した以下の説明により明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]固体電池の製造方法の例について説明する図である。

[図2]インピーダンス測定により得られたｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットの例を示す図である。

[図3]充放電特性の測定結果の例を示す図である。

[図4]容量維持率と水分量及びインピーダンスとの関係の例を示す図である。

[図5]１Ｈｚにおけるインピーダンスの実部Ｚ’と虚部Ｚ”との関係をプロットした図である。

[図6]１０Ｈｚにおけるインピーダンスの実部Ｚ’と虚部Ｚ”との関係をプロットした図である。

発明を実施するための形態

[0015] 電池の１つとして、正極活物質及び固体電解質等を含む正極層と、正極層と対向し負極活物質及び固体電解質等を含む負極層と、それら正極層と負極層との間に設けられる固体電解質の層とを備える電池要素を含む固体電池が知られている。固体電池は、リチウムイオン二次電池のような可燃性の有機電解液を用いないため、漏液、燃焼、爆発、有毒ガスの発生といった危険性を低減して安全性を高めることができ、大気中での取り扱いが容易であり、また、低温及び高温の条件でも性能を維持することができる等の利点がある。

[0016] 固体電池の正極活物質には、例えば、$Li_2CoP_2O_7$が用いられる。また、固体電池の固体電解質には、例えば、ＮＡＳＩＣＯＮ（Na Super Ionic Co

nductor）型の酸化物固体電解質の１種である$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$（０＜ｘ＜１）を用いることができる。例えば、固体電池の固体電解質として、$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$を用いることができる。尚、以下では$Li_2CoP_2O_7$を「ＬＣＰＯ」と言い、$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$（０＜ｘ＜１）を「ＬＡＧＰ」と言う。

[0017] ここで、固体電池は、その電池要素の製造において、内部のＬＡＧＰ等の材料を焼結させるための焼成が実施されるが、ＬＣＰＯを用いた正極層を含む電池要素では、それを良好な結晶状態とするため、焼成温度が例えば６００℃から６５０℃といった比較的低い温度範囲に制限される。このように比較的低い温度で焼成が行われることに起因して、電池要素の内部には、空孔や亀裂等が生じる場合がある。空孔や亀裂等は、電池要素を備える固体電池の電池特性に影響するが、外観検査では確認が難しく、外観検査によって一定の電池特性を示す良品の固体電池を弁別することが難しい。

[0018] 固体電池の電池特性を評価する手法の１つとして、交流インピーダンス法を用い、充放電前或いは出荷前の固体電池について、所定の周波数でのインピーダンスを測定する手法が知られている。その測定値に基づき、充放電前或いは出荷前の固体電池についての短絡の有無等、即ち、良品と不良品の固体電池の弁別或いは出荷前検査が行われる。

[0019] しかし、このような手法で良品とされる固体電池であっても、繰り返しの充放電のサイクルの増加に伴う特性劣化が進み易いものがある。即ち、初期特性では良品とされる固体電池の中に、長期特性であるサイクル特性で不良品となってしまうものが含まれる場合がある。固体電池について、その充放電前或いは出荷前に予め、短絡の有無のような初期特性に加え、長期特性であるサイクル特性にも優れた固体電池が安定的に得られるようにすることが望まれる。

[0020] 以上のような点に鑑み、以下、サイクル特性に優れた固体電池を安定的に得ることを可能にする手法について説明する。

［固体電池］

はじめに、固体電池の正極層及び負極層、並びにそれらの間に設けられる電解質層の形成に用いられる材料の例について説明する。

[0021] （ＬＣＰＯ粉体）

まず、ＬＣＰＯの組成に基づく量のＬｉ原料、Ｃｏ原料及びＰ原料の粉体が準備される。Ｌｉ原料の粉体には、例えば、Li_2NO_3が用いられる。Ｃｏ原料の粉体には、例えば、$Co(NO_3)_2$又は$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$が用いられる。Ｐ原料の粉体には、例えば、$NH_4H_2PO_4$が用いられる。これらの原料粉体が、後述する焼成により得られるＬＣＰＯの組成となるように秤量され、準備される。

[0022] 準備されたＬｉ原料、Ｃｏ原料及びＰ原料と、更にクエン酸及び純水とが、ビーカー等の容器内で混合され、その容器がホットプレート等を用いて加熱され、水分が蒸発される。水分の蒸発によって得られた混合物は、メノウ乳鉢等を用いて粉砕され、粉砕後の混合物は、６００℃から７００℃の温度で２時間から６時間、焼成される。焼成によって得られた焼成体は、所定の平均粒径（例えば７μｍ）の粉体となるようにメノウ乳鉢等を用いて粉砕され、粉砕されたものがボールミル等を用いて更に粉砕される。これにより、所定の平均粒径（例えば１μｍ）に調整されたＬＣＰＯ粉体が得られる。

[0023] 例えばこのような方法により、固体電池の正極層の正極活物質として用いられるＬＣＰＯ粉体が準備される。

尚、ＬＣＰＯのＬｉ原料には、Li_2CO_3等の他のＬｉ化合物が用いられてもよく、Ｃｏ原料には、$CoCO_3$等の他のＣｏ化合物を用いることもできる。また、ＬＣＰＯの形成には、上記のようなＬｉ原料、Ｃｏ原料及びＰ原料をクエン酸と共に液中で混合する湿式プロセスのほか、クエン酸を用いずにＬｉ原料、Ｃｏ原料及びＰ原料をそれらに純水を添加しながら混合する湿式プロセス、或いはクエン酸及び純水を使用しない乾式プロセス等、他の方法が採用されてもよい。

[0024] （ＬＡＧＰ粉体）

ＬＡＧＰは、固相法を用いて形成することができる。まず、ＬＡＧＰの原

料となるLi_2CO_3、Al_2O_3、GeO_2及び$NH_4H_2PO_4$の粉末が所定の組成比となるように秤量され、準備される。これらの原料粉体が、磁性乳鉢やボールミル等を用いて混合され、混合によって得られた混合物は、温度３００℃から４００℃で３時間から５時間、仮焼成される。仮焼成によって得られた粉体は、温度１２００℃から１４００℃で１時間から２時間の熱処理によって溶解される。溶解によって得られた材料は、急冷され、ガラス化される。これにより、非晶質のＬＡＧＰ粉体が得られる。また、このようにして得られた非晶質のＬＡＧＰ粉体は、例えば、６００℃から９００℃の条件で焼成されてもよい。これにより、結晶質のＬＡＧＰ粉体が得られる。得られたＬＡＧＰ粉体は、粉砕されて目的の粒径に調整される。

[0025] 例えば、このような方法により、固体電池の電解質層、並びに正極層及び負極層に用いられるＬＡＧＰ粉体が準備される。固体電池の電解質層、正極層及び負極層には、非晶質のＬＡＧＰ粉体が用いられてもよいし、結晶質のＬＡＧＰ粉体が用いられてもよい。固体電池の電解質層、正極層及び負極層には、非晶質のＬＡＧＰ粉体と結晶質のＬＡＧＰ粉体の両方が用いられてもよい。

[0026] （電解質層材料）

一例として、上記方法によって得られたＬＡＧＰ粉体（非晶質及び結晶質のＬＡＧＰ粉体の一方又は両方）が、バインダー、溶剤等と混合され、ドクターブレード法等によってポリエチレンテレフタレート（polyethylene terephthalate；ＰＥＴ）フィルム等のキャリアに塗工され、電解質層用グリーンシートが形成される。尚、以下ではポリエチレンテレフタレートフィルムを「ＰＥＴフィルム」と言う。

[0027] 例えば、ＬＡＧＰ粉体をセラミック粉体とし、そのセラミック粉体に対し、バインダーを一定量添加すると共に、溶剤として無水アルコールを一定量添加することで得た混合物を、ボールミル等で混合し、ペースト状の電解質層材料を形成する。形成されたペースト状の電解質層材料を、真空中で脱泡した後、ドクターブレード法にてＰＥＴフィルム上に１回、又は、目的の厚

さに調整するために複数回塗工し、電解質層に対応するシート状の電解質層材料を形成する。例えば、このようにして形成された１枚のシート状の電解質層材料を、電解質層用グリーンシートとすることができる。更に、目的の厚さに調整するため、形成された１枚のシート状の電解質層材料を複数枚積層して圧着し、電解質層用グリーンシートとすることもできる。１枚の又は複数枚積層されたシート状の電解質層材料を含む電解質層用グリーンシートは、所定の平面サイズとなるように裁断されてもよい。例えば、このようにして形成される電解質層用グリーンシートが、固体電池の電解質層の形成に用いられる。

[0028] また、別の例として、上記方法によって得られたＬＡＧＰ粉体、バインダー、溶剤等が混合され、ペースト状の電解質層材料である電解質層用ペーストが形成される。例えば、このようにして形成される電解質層用ペーストが、固体電池の電解質層の、スクリーン印刷による形成に用いられる。

[0029] （正極層材料）

一例として、上記方法によって得られたＬＡＧＰ粉体（非晶質及び結晶質のＬＡＧＰ粉体の一方又は両方）、導電助剤、正極活物質、バインダー、溶剤、可塑剤等が混合され、ドクターブレード法にてＰＥＴフィルム等のキャリアに塗工され、正極層用グリーンシートが形成される。正極活物質には、ＬＣＰＯが用いられる。導電助剤には、例えば、カーボンナノファイバー、カーボンブラック、グラファイト、グラフェン又はカーボンナノチューブ等のカーボン材料、鉄シリサイド等の導電性材料が用いられる。

[0030] 例えば、ＬＡＧＰ粉体と正極活物質とを、質量比で５０：５０となるように混合したものをセラミック粉体とし、そのセラミック粉体に対し、バインダーを一定量添加すると共に、溶媒として無水アルコールを一定量添加することで得た混合物を、ボールミル等で混合し、ペースト状の正極層材料を形成する。形成されたペースト状の正極層材料を、真空中で脱泡した後、ドクターブレード法にてＰＥＴフィルム上に１回、又は、目的の厚さ及び正極活物質量に調整するために複数回塗工し、正極層に対応するシート状の正極層

材料を形成する。例えば、このようにして形成された１枚のシート状の正極層材料を、正極層用グリーンシートとすることができる。更に、目的の厚さ及び正極活物質量に調整するため、形成された１枚のシート状の正極層材料を複数枚積層して圧着し、正極層用グリーンシートとすることもできる。１枚の又は複数枚積層されたシート状の正極層材料を含む正極層用グリーンシートは、所定の平面サイズとなるように裁断されてもよい。例えば、このようにして形成される正極層用グリーンシートが、固体電池の正極層の形成に用いられる。

[0031] また、別の例として、上記方法によって得られたＬＡＧＰ粉体、導電助剤、正極活物質、バインダー、分散剤、可塑剤、非水系溶剤等が混合され、ペースト状の正極層材料である正極層用ペーストが形成される。例えば、このようにして形成される正極層用ペーストが、固体電池の正極層の、スクリーン印刷による形成に用いられる。

[0032] （負極層材料）

一例として、上記方法によって得られたＬＡＧＰ粉体（非晶質及び結晶質のＬＡＧＰ粉体の一方又は両方）、導電助剤、負極活物質、バインダー、溶剤、可塑剤等が混合され、ドクターブレード法にてＰＥＴフィルム等のキャリアに塗工され、負極層用グリーンシートが形成される。負極活物質には、TiO_2、Nb_2O_5、$Li_3V_2(PO_4)_3$又は$Li_4Ti_5O_{12}$等が用いられる。導電助剤には、例えば、カーボンナノファイバー、カーボンブラック、グラファイト、グラフェン又はカーボンナノチューブ等のカーボン材料、鉄シリサイド等の導電性材料が用いられる。

[0033] 例えば、ＬＡＧＰ粉体と負極活物質とを、質量比で５０：５０となるように混合したものをセラミック粉体とし、そのセラミック粉体に対し、バインダーを一定量添加すると共に、溶媒として無水アルコールを一定量添加することで得た混合物を、ボールミル等で混合し、ペースト状の負極層材料を形成する。形成されたペースト状の負極層材料を、真空中で脱泡した後、ドクターブレード法にてＰＥＴフィルム上に１回、又は、目的の厚さ及び負極活

物質量に調整するために複数回塗工し、負極層に対応するシート状の負極層材料を形成する。例えば、このようにして形成された１枚のシート状の負極層材料を、負極層用グリーンシートとすることができる。更に、目的の厚さ及び負極活物質量に調整するため、形成された１枚のシート状の負極層材料を複数枚積層して圧着し、負極層用グリーンシートとすることもできる。１枚の又は複数枚積層されたシート状の負極層材料を含む負極層用グリーンシートは、所定の平面サイズとなるように裁断されてもよい。例えば、このようにして形成される負極層用グリーンシートが、固体電池の負極層の形成に用いられる。

[0034] また、別の例として、上記方法によって得られたＬＡＧＰ粉体、導電助剤、負極活物質、バインダー、分散剤、可塑剤、非水系溶剤等が混合され、ペースト状の負極層材料である負極層用ペーストが形成される。例えば、このようにして形成される負極層用ペーストが、固体電池の負極層の、スクリーン印刷による形成に用いられる。

[0035] 続いて、上記のような材料を用いた固体電池の製造方法について説明する。

図１は固体電池の製造方法の例について説明する図である。図１（Ａ）には、積層体形成工程の一例の要部断面図を模式的に示している。図１（Ｂ）には、端子形成工程の一例の要部断面図を模式的に示している。

[0036] 例えば、図１（Ａ）に示すような積層体１ａが形成される。積層体１ａは、固体電池の電池要素の一例である。図１（Ａ）に示す積層体１ａは、正極層１０と、それと対向する負極層２０と、それらの間に設けられる電解質層３０とを含む。正極層１０及び負極層２０は、図１（Ａ）に示すように、それらの各々の一部が積層体１ａの両端部に露出する形態となるように、例えば正極層１０と負極層２０との間に設けられる電解質層３０と同種又は異種の電解質材料が用いられた電解質層３０によって覆われる。

[0037] 積層体１ａの正極層１０の形成には、上記方法を用いて準備された正極層用グリーンシート又は正極層用ペーストが用いられる。積層体１ａの負極層

２０の形成には、上記方法を用いて準備された負極層用グリーンシート又は負極層用ペーストが用いられる。積層体１ａの電解質層３０には、上記方法を用いて準備された電解質層用グリーンシート又は電解質層用ペーストが用いられる。このような材料が所定の順序及び配置となるように積層又はスクリーン印刷され、圧着されて、更に必要に応じて個々の積層体１ａ（電池要素）に分割するための裁断が行われて、図１（Ａ）に示すような積層体１ａが形成される。

[0038] 得られた積層体１ａは、脱脂が行われる。例えば、大気雰囲気中、３００℃から６００℃程度の温度で加熱され、積層体１ａ中に残存するバインダー等の熱分解による除去、即ち、脱脂が行われる。脱脂工程における加熱温度は、積層体１ａの形成に用いられた正極層用グリーンシート又は正極層用ペースト、電解質層用グリーンシート又は電解質層用ペースト、負極層用グリーンシート又は負極層用ペーストに含有されるバインダーの熱分解温度に基づいて設定することができる。

[0039] 脱脂後の積層体１ａは、窒素等の非酸化性雰囲気中、例えば、脱脂よりも高い温度で、焼成が行われる。このような焼成により、脱脂後の積層体１ａに含有されるＬＡＧＰ等の焼結が行われる。積層体１ａの焼成温度は、焼成によって得られる正極層１０を良好な結晶状態とするために、例えば６００℃から６５０℃といった所定の温度範囲に設定される。

[0040] 積層体１ａの焼成後、図１（Ｂ）に示すように、その積層体１ａの両端部にそれぞれ、電極６０、Ｎｉ層７０及びＳｎ層８０の積層構造を有する端子が形成される。例えば、積層体１ａの両端部に、ガラスフリットを含有した導電ペーストが塗布され、加熱による焼き付けが行われ、電極６０が形成される。電極６０は、積層体１ａの一端部側に露出する正極層１０及び他端部側に露出する負極層２０とそれぞれ接続されるように形成される。形成された電極６０の表面に、例えば、めっき法を用いてＮｉ層７０が形成され、更に、そのＮｉ層の表面に、めっき法を用いてＳｎ層８０が形成される。これにより、回路基板等の他部品に実装するための端子を備えた、図１（Ｂ）に

示すような固体電池１が得られる。

[0041] 固体電池１の充電時には、正極層１０から電解質層３０を介して負極層２０にリチウムイオンが伝導して取り込まれ、放電時には、負極層２０から電解質層３０を介して正極層１０にリチウムイオンが伝導して取り込まれる。固体電池１では、このようなリチウムイオン伝導によって充放電動作が実現される。

[0042] 尚、固体電池の構成は、上記固体電池１のようなものに限定されない。

例えば、電解質層３０を介して配置される正極層１０及び負極層２０の表面（図１（Ｂ）の正極層１０の上面及び負極層２０の下面）に、それぞれ集電体を設け、それら集電体を積層体（電池要素）の両端部に露出させ、電極６０等と接続させるような構成とすることもできる。

[0043] また、上記図１（Ｂ）には、電解質層３０を介して正極層１０及び負極層２０を各１層備えた固体電池１を例示したが、複数の正極層１０及び複数の負極層２０を、間に電解質層３０を介して交互に積層し、積層型の固体電池を得ることもできる。

[0044] また、正極層１０及び負極層２０とそれらの間の電解質層３０とを少なくとも１層ずつ含む積層体（電池要素）の外表面となる部分には、電解質層３０に代えて、或いは電解質層３０の外側に更に、電解質層３０よりも硬質の、ガラスやセラミックス等の材料を用いたコーティング層が形成されてもよい。この場合は、ガラス等の材料をバインダー等と混合したペーストが準備され、積層体の外表面となる部分が当該ペーストとなるように積層された構造体が形成され、当該構造体の脱脂及び焼成（必要に応じてそれらの前に裁断）が行われる。

[0045] ［固体電池の特性評価］

次に、一例として、上記のような固体電池１の特性評価について説明する。ここでは、固体電池１の特性評価として、水分量測定、インピーダンス測定、及び放電容量のサイクル測定を実施した。

[0046] （水分量測定）

水分量測定は、カールフィッシャー法により行った。カールフィッシャー法による水分量測定には、電量滴定方式の水分量測定装置を用いた。測定条件は、温度１２０℃にて試料を加熱し、窒素をキャリアガスとして放出された水分量［％］を測定した。測定時間は５分間とした。

[0047] （インピーダンス測定）

インピーダンス測定は、交流インピーダンス法により行った。交流インピーダンス法によるインピーダンス測定には、周波数応答アナライザー及びポテンショスタットを用いた。測定条件は、温度を２５℃、交流電圧を５ｍＶ、周波数を１ＭＨｚから０．１Ｈｚ（「１ＭＨｚ－０．１Ｈｚ」とも記す）の周波数範囲とした。充放電前或いは出荷前の固体電池１の試料について、通常の初期評価として、周波数を１ｋＨｚに設定し、インピーダンス［Ω］を測定した。更に、充放電前或いは出荷前の固体電池１の試料について、周波数を１ＭＨｚから０．１Ｈｚの周波数範囲に設定して測定を行い、測定により得られたｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロット（「ナイキストプロット」とも言う）における複素数平面上の０．３Ｈｚから０．１Ｈｚ（「０．３Ｈｚ－０．１Ｈｚ」とも記す）の周波数範囲で近似された円弧から、インピーダンス［Ω］を見積もった。

[0048] 交流インピーダンス法による測定によって得られる固体電池１のｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットは、半円又は円弧で近似できる。半円又は円弧の直径の大きさは、固体電池１のインピーダンスの大きさや短絡の有無で変化し、例えば、インピーダンスの小さい固体電池１や短絡した固体電池１では、直径の小さな半円又は円弧となる。半円又は円弧の直径は、固体電池１の内部構成要素及びインピーダンスを反映した値となる。固体電池１について、その内部構成要素に相当する、或いは内部構成要素の機能を表現する、抵抗Ｒやコンデンサ Ｃ等を含む等価回路を設定し、測定により得られたｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットにおける複素数平面上の０．３Ｈｚから０．１Ｈｚの周波数範囲で近似された円弧に対して等価回路フィッティングを行うことで、固体電池１の内部構成要素に相当する等価回路の、或いは内部構成要素の機能を

表現する等価回路の、抵抗Ｒやコンデンサ Ｃの値、及び固体電池１のインピーダンスの値を求めることができる。

[0049] 尚、「０．３Ｈｚから０．１Ｈｚの周波数範囲」に関し、「０．３Ｈｚ」及び「０．１Ｈｚ」は、それぞれ次のように設定される。「０．３Ｈｚ」は、小数第２位を四捨五入して０．３Ｈｚとなる周波数、即ち、０．２５Ｈｚから０．３４Ｈｚまでの範囲におけるいずれかの周波数に設定される。「０．１Ｈｚ」は、小数第２位を四捨五入して０．１Ｈｚとなる周波数、即ち、０．０５Ｈｚから０．１４Ｈｚまでの範囲におけるいずれかの周波数に設定される。「１ＭＨｚから０．１Ｈｚの周波数範囲」における「０．１Ｈｚ」についても同様である。ここでは、小数第２位を四捨五入して０．３Ｈｚとなる周波数を「０．３Ｈｚ」とも言い、小数第２位を四捨五入して０．１Ｈｚとなる周波数を「０．１Ｈｚ」とも言う。

[0050] （放電容量）

固体電池１について、複数サイクルの繰り返しの充放電を行った。固体電池１の充放電は、定電流充電及び定電流放電とし、電流値を２５μＡ／ｃｍ^2、充電上限電圧を３．６Ｖ、放電下限電圧を０Ｖとし、２０℃の環境下で４０サイクル行った。複数サイクルの繰り返しの充放電の結果から、１サイクル目の充電後の放電容量［μＡｈ］に対する、４０サイクル目の充電後の放電容量［μＡｈ］の割合を、容量維持率［％］として求めた。

[0051] （考察）

８個の固体電池１の試料（試料Ｎｏ．１－８）について得られた水分量［％］、通常の初期評価の値である１ｋＨｚの周波数条件でのインピーダンス（「１ｋＨｚインピーダンス」）［Ω］、複素数平面上における０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚ（「０．３１Ｈｚ－０．１２Ｈｚ」とも記す）の周波数範囲で近似された円弧から見積もられたインピーダンス（「０．３１Ｈｚ－０．１２Ｈｚインピーダンス」）［Ω］、並びに、繰り返しの充放電における１サイクル目と４０サイクル目の各充電後の放電容量［μＡｈ］及び容量維持率［％］を、表１に示す。尚、０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数

範囲は、上記「０．３Ｈｚから０．１Ｈｚの周波数範囲」の一例である。

[0052] [表1]

試料 No.	水分量 [%]	1kHz インピーダンス [Ω]	0.31Hz-0.12Hz インピーダンス [Ω]	放電容量		
				1サイクル [μAh]	40サイクル [μAh]	容量維持率 [%]
1	0.0000	35.115	176950	317	293	92.4
2	0.0160	35.167	37354	328	285	86.9
3	0.0000	34.495	-7340	332	295	88.9
4	0.0015	32.640	89118	333	294	88.3
5	0.0000	33.953	61123	334	303	90.7
6	0.0100	33.387	99978	324	295	91.0
7	0.0000	32.867	305780	326	301	92.3
8	0.0240	33.657	69448	322	290	90.1

[0053] また、インピーダンス測定により得られたｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットの例を図２に示す。図２において、横軸は複素インピーダンスの実部Ｚ’［Ωｃｍ^2］を表し、縦軸は複素インピーダンスの虚部Ｚ”［Ωｃｍ^2］を表している。図２には、１ＭＨｚから０．１Ｈｚの周波数範囲での測定により得られたｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットの例を示している。図２には、固体電池１の試料（試料Ｎｏ．１－８）及び短絡電池の試料のｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットの例を示している。

[0054] 尚、試料Ｎｏ．１－８の固体電池１は、少なくとも充放電前或いは出荷前において、短絡のない固体電池１の試料である。図２において、測定により得られたｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットが円弧で近似される場合、短絡のない試料Ｎｏ．１－８の固体電池１のｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットは、試料Ｎｏ．９の短絡電池のｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットに比べて、大きな直径の円弧で近似されるようになる。近似される円弧から見積もられるインピーダンスは、短絡のない固体電池１（円弧の直径が大きい）の試料の方が、短絡電池（円弧の直径が小さい）の試料よりも大きくなる。

[0055] 固体電池１（試料Ｎｏ．１－８）及び短絡電池（試料Ｎｏ．９）について得られたｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットにおける複素数平面上の０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲（「近似周波数範囲０．３１Ｈｚ－０．１２Ｈｚ（周波数範囲指定あり）」）で近似された円弧から見積もられたインピーダンス［Ω］、及び複素数平面上の１ＭＨｚから０．１Ｈｚの周波数範囲（「近似周波数範囲１ＭＨｚ－０．１Ｈｚ（周波数範囲指定なし）」）で近似された円弧から見積もられたインピーダンス［Ω］を、表２に示す。

[0056] [表2]

試料 No.	水分量 [%]	インピーダンス	
		近似周波数範囲 0.31Hz-0.12Hz (周波数範囲指定あり) [Ω]	近似周波数範囲 1MHz-0.1Hz (周波数範囲指定なし) [Ω]
1	0.0000%	176950	12864
2	0.0160%	37354	15881
3	0.0000%	-7340	12239
4	0.0015%	89118	13554
5	0.0000%	61123	12194
6	0.0100%	99978	12065
7	0.0000%	305780	17652
8	0.0240%	69448	13869
9	-	-	短絡電池：10337

[0057] また、充放電特性の測定結果の例を図３に示す。図３（Ａ）には一例として、試料Ｎｏ．１（水分量０．０００００％、容量維持率９２．４％）の固体電池１の充放電特性の測定結果を示している。図３（Ｂ）には一例として、試料Ｎｏ．２（水分量０．０１６０％、容量維持率８６．９％）の固体電池１の充放電特性の測定結果を示している。図３（Ａ）及び図３（Ｂ）に示すように、固体電池１では、繰り返しの充放電のサイクル数の増加に伴い、放電容量が低下する傾向が認められる。また、容量維持率と水分量及びインピ

ーダンスとの関係の例を図４に示す。図４において、横軸はセル電圧１Ｖにおける放電容量の容量維持率［％］を表し、縦軸は水分量［％］（左）及びインピーダンス［Ω］（右）を表している。

[0058] まず、表１より、試料Ｎｏ．１－８の固体電池１について、１サイクル目の放電容量、４０サイクル目の放電容量、及び１サイクル目の放電容量に対する４０サイクル目の放電容量の容量維持率との間には、相関関係は認められなかった。更に、表１より、固体電池１の通常の初期評価である周波数１ｋＨｚでのインピーダンス測定の結果と、１サイクル目の放電容量に対する４０サイクル目の放電容量の容量維持率の結果との間には、相関関係は認められなかった。

[0059] そこで、図２に示すようなｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットから見積もられたインピーダンスと容量維持率との関係について検討した。

充放電前或いは出荷前の試料Ｎｏ．１－８の固体電池１について、１ＭＨｚから０．１Ｈｚの周波数範囲での測定により、図２に示すようなｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットが得られる。このようなｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットを用い、周波数範囲を指定せず、１ＭＨｚから０．１Ｈｚの周波数範囲で近似された円弧から見積もられる充放電前或いは出荷前の試料Ｎｏ．１－８の固体電池１のインピーダンスは、表２（「近似周波数範囲１ＭＨｚ－０．１Ｈｚ（周波数範囲指定なし）」）のような値を示し、いずれも短絡電池のインピーダンスよりも高い値を示す。この結果のみを用いると、充放電前或いは出荷前の試料Ｎｏ．１－８の固体電池１は、いずれも初期の短絡のない良品に弁別されることになる。

[0060] しかし、試料Ｎｏ．１－８の固体電池１の中には、表１に示すように、１サイクル目の放電容量に対する４０サイクル目の放電容量の容量維持率が９０％を下回るような、長期特性であるサイクル特性が必ずしも十分とは言えないようなものも含まれる。従って、ｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットを用い、周波数範囲を指定せず、１ＭＨｚから０．１Ｈｚの周波数範囲で近似された円弧から見積もられるインピーダンスのみでは、初期特性が良品のものを弁

別することはできても、初期特性に加え、長期特性であるサイクル特性も良品であるものを精度良く弁別することができないことが起こり得る。

[0061] 一方、図２に示すような、１ＭＨｚから０．１Ｈｚの周波数範囲での測定により得られるｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットを用い、周波数範囲を指定し、０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲で近似された円弧から見積もられる充放電前或いは出荷前の試料Ｎｏ．１－８の固体電池１のインピーダンスは、表１（「０．３１Ｈｚ－０．１２Ｈｚインピーダンス」）及び表２（「近似周波数範囲０．３１Ｈｚ－０．１２Ｈｚ（周波数範囲指定あり）」）のような値を示す。図４に示すように、大まかには、インピーダンスの増加に伴い、１サイクル目の放電容量に対する４０サイクル目の放電容量の容量維持率が増加する傾向が認められる。しかし、より厳密には、表１及び２に示すように、近似周波数範囲を０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲に指定して見積もられるインピーダンスが１００００００Ω（１００ｋΩ）未満となる試料Ｎｏ．２－６及び８の固体電池１では、そのインピーダンスと容量維持率との間に、明確な相関関係があるとは言い難い。

[0062] 例えば、近似周波数範囲を０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲に指定して見積もられるインピーダンスが１００００００Ω未満であって、容量維持率が９０％を下回るような試料Ｎｏ．２－４では、そのインピーダンスと容量維持率との間に、明らかに相関関係が認められない。近似周波数範囲を０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲に指定して見積もられるインピーダンスが１００００００Ω未満であって、容量維持率が９０％を上回るような試料Ｎｏ．５、６及び８でも、明確な相関関係は認められない。例えば、試料Ｎｏ．５及び６のように、容量維持率が同程度であっても、インピーダンスが比較的大きく異なるような場合がある。このほか、試料Ｎｏ．５及び８のように、容量維持率の大小関係とインピーダンスの大小関係が逆になるような場合もある。このように、近似周波数範囲を０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲に指定して見積もられるインピーダンスが１０００００Ω未満となる固体電池１では、そのインピーダンスと容量維持率との間に

、明確な相関関係が安定的に得られるとは言い難く、そのインピーダンスに基づいて、高い容量維持率が得られる固体電池１を、高い精度で安定的に弁別することができない可能性がある。

[0063] これに対し、近似周波数範囲を０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲に指定して見積もられるインピーダンスが１００００００Ω（１００ｋΩ）以上となる試料Ｎｏ．１及び７の固体電池１では、表１及び２に示すように、安定的に９０％以上の高い容量維持率が得られる。従って、充放電前或いは出荷前の固体電池１について、近似周波数範囲を０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲に指定して見積もられるインピーダンスが１０００００Ω以上となるものを弁別すれば、初期特性に加え、長期特性であるサイクル特性も良品である固体電池１を安定的に弁別することが可能になると言うことができる。近似周波数範囲を０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲に指定して見積もられるインピーダンスが１００００００Ω未満であって当該１０００００Ωに近いインピーダンスを示す試料Ｎｏ．６のようなものが、安定的に９０％以上の高い容量維持率が得られる試料Ｎｏ．１及び７のようなものとの境界又は境界付近になると考えられる。このことから、近似周波数範囲を０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲に指定して見積もられるインピーダンスが１０００００Ω以上となる固体電池１を弁別することで、初期特性に加え、長期特性であるサイクル特性も良品である固体電池１を安定的に弁別することが可能になると考えることができる。

[0064] また、固体電池１の水分量に関し、図４に示すように、固体電池１の水分量と容量維持率との間には、明確な相関関係があるとは言い難いが、固体電池１の水分量は、初期特性及び長期特性に影響する可能性があるため、低い方が好ましい。固体電池１の水分量は、０．０１００％未満であることが好ましく、０．００１０％未満であることがより好ましい。更に、優れた長期特性であるサイクル特性を実現するためには、固体電池１の水分量は、上記試料Ｎｏ．１及び７の固体電池１のように、０．０００％未満であることが望ましい。

[0065] 表１より、水分量が０．０１００％超となる試料Ｎｏ．２及び８では、９０％以上の高い容量維持率が得られない場合がある。水分量が０．０１００％以下であっても、近似周波数範囲を０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲に指定して見積もられるインピーダンスが１００００００Ω未満となる試料Ｎｏ．３－６では、やはり９０％以上の高い容量維持率が得られない場合がある。水分量が０．０１００％未満であって、近似周波数範囲を０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲に指定して見積もられるインピーダンスが１００００００Ω以上となる試料Ｎｏ．１及び７（水分量０．０００００％）であれば、安定して９０％以上の高い容量維持率が得られる。水分量が０．０１００％であって、近似周波数範囲を０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲に指定して見積もられるインピーダンスが１００００００Ω未満となる試料Ｎｏ．６のようなものが、安定的に９０％以上の高い容量維持率が得られる試料Ｎｏ．１及び７のようなものとの境界又は境界付近になると考えられる。このことから、水分量が０．０１００％未満であって、近似周波数範囲を０．３１Ｈｚから０．１２Ｈｚの周波数範囲に指定して見積もられるインピーダンスが１００００００Ω以上となる固体電池１を弁別することで、初期特性に加え、長期特性であるサイクル特性も良品である固体電池１を安定的に弁別することが可能になると考えることができる。

[0066] 以上説明したように、充放電前或いは出荷前の固体電池１について、交流インピーダンス法による１ＭＨｚから０．１Ｈｚの周波数範囲での測定を行い、その測定により得られたｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットの複素数平面上における０．３Ｈｚから０．１Ｈｚの周波数範囲で近似された円弧からインピーダンスを見積もる。そして、その見積もられたインピーダンスが１０００００Ω（１００ｋΩ）以上となる固体電池１を良品と弁別する。当該インピーダンスが１００００００Ω以上となる固体電池１は、短絡のない良好な初期特性を有すると共に、繰り返しの充放電における１サイクル目の充電後の放電容量に対する４０サイクル目の充電後の放電容量の容量維持率が安定的に９０％以上と高い値を示すようになり、長期特性であるサイクル特性に優れ

た固体電池１であると言える。このような固体電池１が良品と弁別される。上記手法によれば、充放電前或いは出荷前に、初期特性に加え、長期特性であるサイクル特性にも優れた良品の固体電池１を、精度良く安定的に弁別することが可能になる。

[0067] また、充放電前或いは出荷前の固体電池１について、その水分量を０．０１００％未満、好ましくは０．００１０％未満、より好ましくは０．００００％未満とすることで、初期特性に加え、長期特性であるサイクル特性にも優れた良品の固体電池１を、より一層精度良く安定的に弁別することが可能になる。

[0068] 以上の説明では、充放電前或いは出荷前の固体電池１について、交流インピーダンス法による１ＭＨｚから０．１Ｈｚの周波数範囲での測定を行い、その測定により得られたｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットの複素数平面上における０．３Ｈｚから０．１Ｈｚの周波数範囲で近似された円弧からインピーダンスを見積もり、その見積もられたインピーダンスに基づいて良品を弁別する例（第１実施例とする）を示した。尚、当該第１実施例で述べた弁別基準、即ち、ｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットの複素数平面上における０．３Ｈｚから０．１Ｈｚの周波数範囲で近似された円弧から見積もられるインピーダンスが１０００００Ω以上という弁別基準では、上記試料Ｎｏ．１－９のうち、試料Ｎｏ．１及び７のような固体電池１が良品として弁別される。

[0069] このほか、上記図２に示したようなｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットより、特定の周波数におけるインピーダンスを抽出し、抽出されたインピーダンスに基づき、良品の固体電池１を弁別するようにしてもよい。例えば、水分量が０．０１００％未満で、且つ、繰り返しの充放電における１サイクル目の充電後の放電容量に対する４０サイクル目の充電後の放電容量の容量維持率が９０％以上となるような固体電池１を、良品として弁別する。即ち、上記試料Ｎｏ．１－９のうち、試料Ｎｏ．１、５－７のような固体電池１を良品として弁別する。ｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットより抽出される、特定の周波数におけるインピーダンスに基づき、試料Ｎｏ．１、５－７のような固体電池

１を良品として弁別しようとする場合の例（第２実施例とする）について、以下に説明する。

[0070] 表３に、上記図２のｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットより、１Ｈｚ及び１０Ｈｚの周波数におけるインピーダンスを抽出した結果を示す。

[0071] [表3]

試料 No.	良不良	1Hz		10Hz	
		実部Z' [Ω]	虚部Z'' [Ω]	実部Z' [Ω]	虚部Z'' [Ω]
1	良品	138.40	-453.37	68.444	-64.624
2	不良品	138.02	-354.76	66.685	-53.369
3	不良品	174.90	-645.55	76.934	-84.583
4	不良品	147.73	-321.74	75.534	-54.570
5	良品	130.51	-409.59	64.232	-56.466
6	良品	126.67	-409.28	62.982	-56.269
7	良品	131.38	-441.76	66.342	-61.985
8	不良品	141.18	-614.76	75.222	-79.856
9	不良品	143.28	-451.46	69.374	-64.621

[0072] 表３には、１Ｈｚにおけるインピーダンスの実部Ｚ’及び虚部Ｚ”の値、並びに、１０Ｈｚにおけるインピーダンスの実部Ｚ’及び虚部Ｚ”の値を示している。表３では、上記試料Ｎｏ．１－９のうち、水分量が０．０１００％未満で、且つ、繰り返しの充放電における１サイクル目の充電後の放電容量に対する４０サイクル目の充電後の放電容量の容量維持率が９０％以上となるような特性を有する試料Ｎｏ．１、５－７を良品とし、その他の試料Ｎｏ．２－４、８、９を不良品としている。この第２実施例では、試料Ｎｏ．１及び７のほか、試料Ｎｏ．５及び６も、良品とする。

[0073] 図５は１Ｈｚにおけるインピーダンスの実部Ｚ’と虚部Ｚ”との関係をプロットした図である。図６は１０Ｈｚにおけるインピーダンスの実部Ｚ’と

虚部Ｚ”との関係をプロットした図である。図５及び図６において、横軸はインピーダンスの実部Ｚ’［Ω］を表し、縦軸はインピーダンスの虚部Ｚ”［Ω］を表している。

[0074] 試料Ｎｏ．１－９の、表３に示すような１Ｈｚにおけるインピーダンスの実部Ｚ’と虚部Ｚ”とは、図５に示すプロットのような関係となる。試料Ｎｏ．１－９の、表３に示すような１０Ｈｚにおけるインピーダンスの実部Ｚ’と虚部Ｚ”とは、図６に示すプロットのような関係となる。ここで、表３及び図５より、この第２実施例で良品とする試料Ｎｏ．１、５－７は、１Ｈｚにおけるインピーダンスの実部Ｚ’が１４０Ω以下となり、虚部Ｚ”が－４００Ω以下となる。また、表３及び図６より、この第２実施例で良品とする試料Ｎｏ．１、５－７は、１０Ｈｚにおけるインピーダンスの実部Ｚ’が６８Ω以下となり、虚部Ｚ”が－５６Ω以下となる。

[0075] このような知見から、充放電前或いは出荷前の固体電池１について、交流インピーダンス法による１ＭＨｚから０．１Ｈｚの周波数範囲での測定を行い、その測定により得られたｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットの複素数平面上におけるインピーダンスにおいて、１Ｈｚの実部Ｚ’が１４０Ω以下、虚部Ｚ”が－４００Ω以下となる固体電池１は、良品として弁別することができると言える。また、充放電前或いは出荷前の固体電池１について、交流インピーダンス法による１ＭＨｚから０．１Ｈｚの周波数範囲での測定を行い、その測定により得られたｃｏｌｅ－ｃｏｌｅプロットの複素数平面上におけるインピーダンスにおいて、１０Ｈｚの実部Ｚ’が６８Ω以下、虚部Ｚ”が－５６Ω以下となる固体電池１は、良品として弁別することができると言える。即ち、このような１Ｈｚにおけるインピーダンスの実部Ｚ’及び虚部Ｚ”の範囲、１０Ｈｚにおけるインピーダンスの実部Ｚ’及び虚部Ｚ”の範囲を、良品の固体電池１を弁別するための弁別基準として設定することができる。

[0076] この第２実施例のように、所定の周波数におけるインピーダンスの実部Ｚ’及び虚部Ｚ”の範囲に基づき、所定の特性を有する固体電池１、例えば、

試料Ｎｏ．１、５－７のような低水分量で且つ高容量維持率の固体電池１を、良品として弁別することもできる。この第２実施例のような弁別基準によっても、充放電前或いは出荷前に、初期特性に加え、長期特性であるサイクル特性にも優れた良品の固体電池１を、精度良く安定的に弁別することができる。

[0077] 上記については単に例を示すものである。更に、多数の変形、変更が当業者にとって可能であり、本発明は上記に示し、説明した正確な構成及び応用例に限定されるものではなく、対応する全ての変形例及び均等物は、添付の請求項及びその均等物による本発明の範囲とみなされる。

符号の説明

[0078] １　固体電池

１ａ　積層体

１０　正極層

２０　負極層

３０　電解質層

６０　電極

７０　Ｎｉ層

８０　Ｓｎ層

請求の範囲

[請求項1] 正極層と、

前記正極層と対向する負極層と、

前記正極層と前記負極層との間に設けられた電解質層と、

を含み、

充放電前に交流インピーダンス法により測定され、複素数平面上における０．３Ｈｚから０．１Ｈｚの周波数範囲で近似された円弧から見積もられるインピーダンスが、１００００００Ω以上である、固体電池。

[請求項2] 水分量が０．０１００％未満である、請求項１に記載の固体電池。

[請求項3] 前記正極層は、

$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$（０＜ｘ＜１）と、

$Li_2CoP_2O_7$と、

を含む、請求項１に記載の固体電池。

[請求項4] 繰り返しの充放電における、１サイクル目の充電後の放電容量に対する、４０サイクル目の充電後の放電容量の容量維持率が、９０％以上である、請求項１に記載の固体電池。

[請求項5] 正極層と、

前記正極層と対向する負極層と、

前記正極層と前記負極層との間に設けられた電解質層と、

を含み、

充放電前に交流インピーダンス法により測定される、複素数平面上におけるインピーダンスにおいて、１Ｈｚの実部が１４０Ω以下、虚部が－４００Ω以下である、固体電池。

[請求項6] 水分量が０．０１００％未満である、請求項５に記載の固体電池。

[請求項7] 前記正極層は、

$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$（０＜ｘ＜１）と、

$Li_2CoP_2O_7$と、

を含む、請求項５に記載の固体電池。

[請求項8] 繰り返しの充放電における、１サイクル目の充電後の放電容量に対する、４０サイクル目の充電後の放電容量の容量維持率が、９０％以上である、請求項５に記載の固体電池。

[請求項9] 正極層と、

前記正極層と対向する負極層と、

前記正極層と前記負極層との間に設けられた電解質層と、

を含み、

充放電前に交流インピーダンス法により測定される、複素数平面上におけるインピーダンスにおいて、１０Ｈｚの実部が６８Ω以下、虚部が－５６Ω以下である、固体電池。

[請求項10] 水分量が０．０１００％未満である、請求項９に記載の固体電池。

[請求項11] 前記正極層は、

$Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$（０＜ｘ＜１）と、

$Li_2CoP_2O_7$と、

を含む、請求項９に記載の固体電池。

[請求項12] 繰り返しの充放電における、１サイクル目の充電後の放電容量に対する、４０サイクル目の充電後の放電容量の容量維持率が、９０％以上である、請求項９に記載の固体電池。

[請求項13] 正極層と、前記正極層と対向する負極層と、前記正極層と前記負極層との間に設けられた電解質層と、を含む固体電池を準備する工程と、

準備された前記固体電池のうち、充放電前に交流インピーダンス法により測定され、複素数平面上における０．３Ｈｚから０．１Ｈｚの周波数範囲で近似された円弧から見積もられるインピーダンスが、１００００Ω以上である前記固体電池を弁別する工程と、

を含む、固体電池の製造方法。

[請求項14] 正極層と、前記正極層と対向する負極層と、前記正極層と前記負極

層との間に設けられた電解質層と、を含む固体電池を準備する工程と、

準備された前記固体電池のうち、充放電前に交流インピーダンス法により測定される、複素数平面上におけるインピーダンスにおいて、１Ｈｚの実部が１４０Ω以下、虚部が－４００Ω以下である前記固体電池を弁別する工程と、

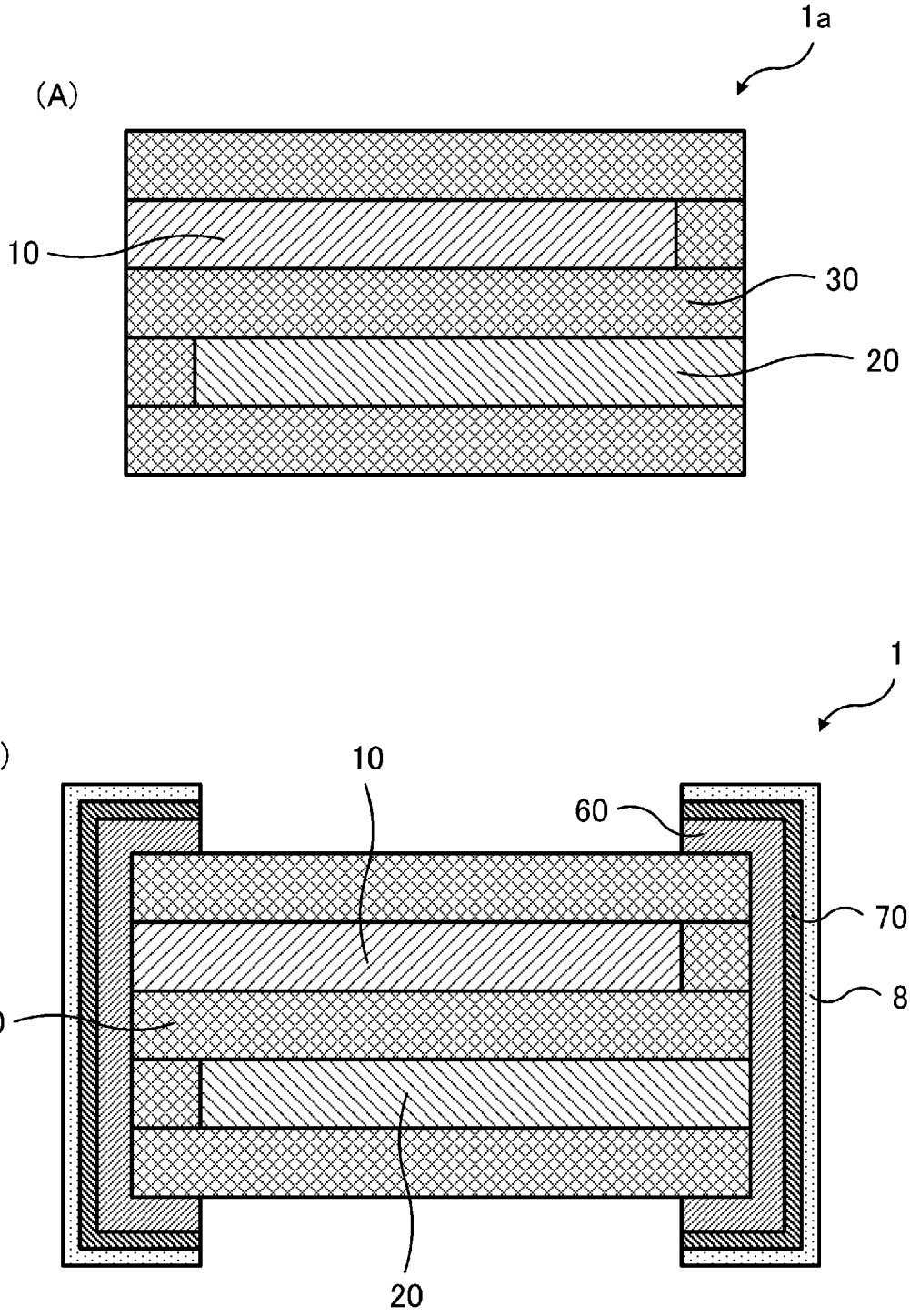
を含む、固体電池の製造方法。

[請求項15] 正極層と、前記正極層と対向する負極層と、前記正極層と前記負極層との間に設けられた電解質層と、を含む固体電池を準備する工程と、

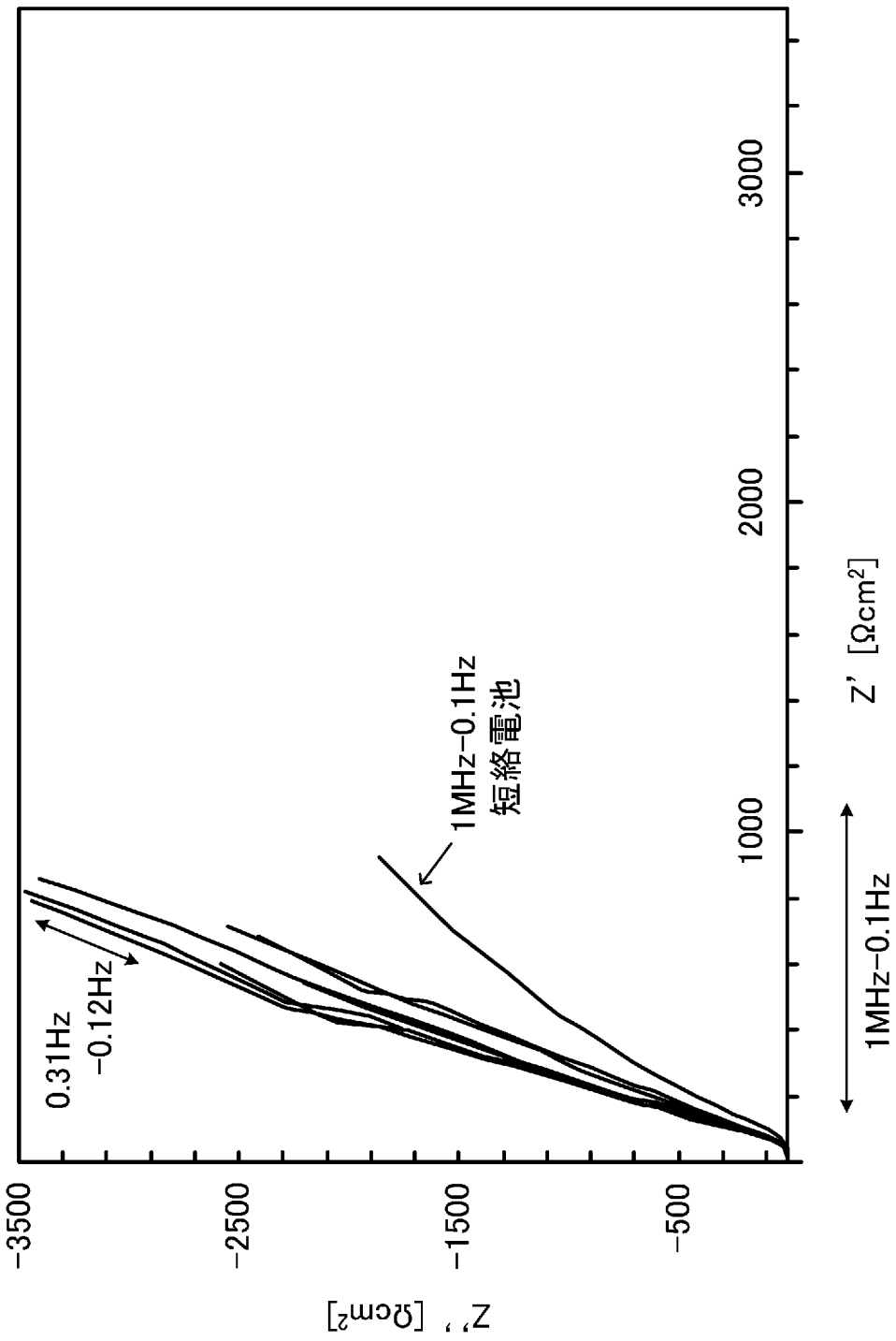
準備された前記固体電池のうち、充放電前に交流インピーダンス法により測定される、複素数平面上におけるインピーダンスにおいて、１０Ｈｚの実部が６８Ω以下、虚部が－５６Ω以下である前記固体電池を弁別する工程と、

を含む、固体電池の製造方法。

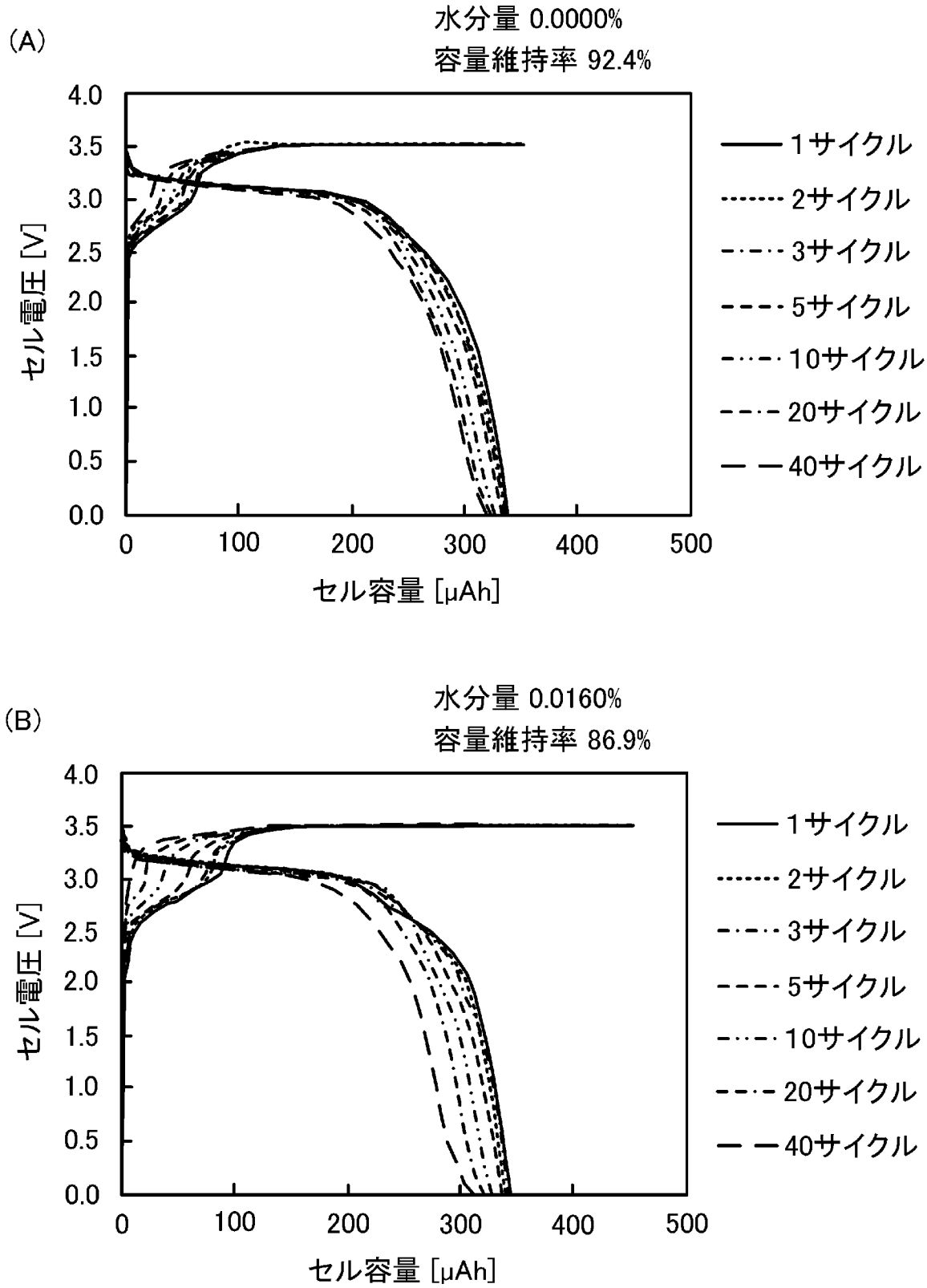
[図1]



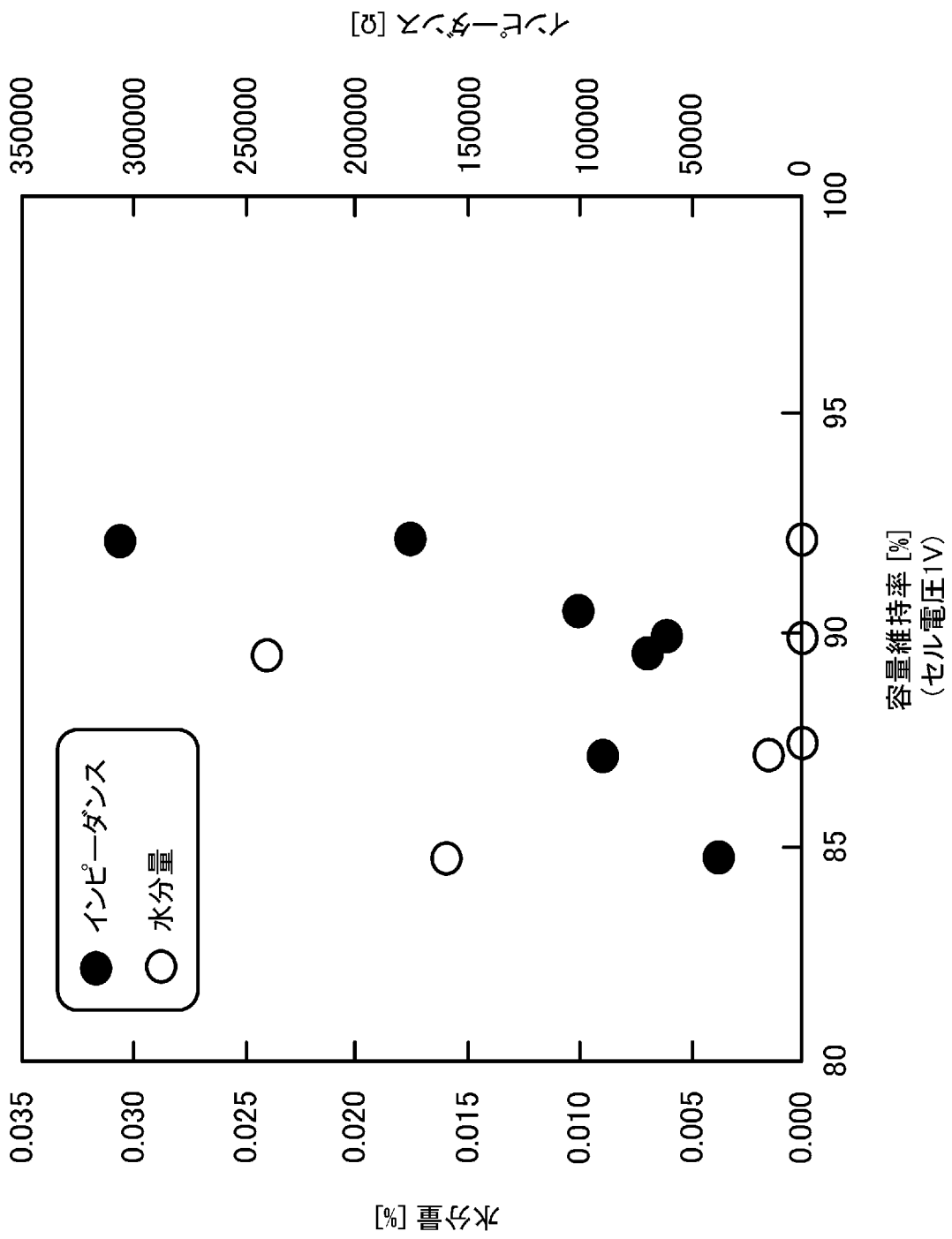
[図2]


−3500
−2500
−1500
−500
Z'' [Ωcm²]
0.31Hz
−0.12Hz
1MHz−0.1Hz
短絡電池
1000
2000
3000
Z' [Ωcm²]
1MHz−0.1Hz

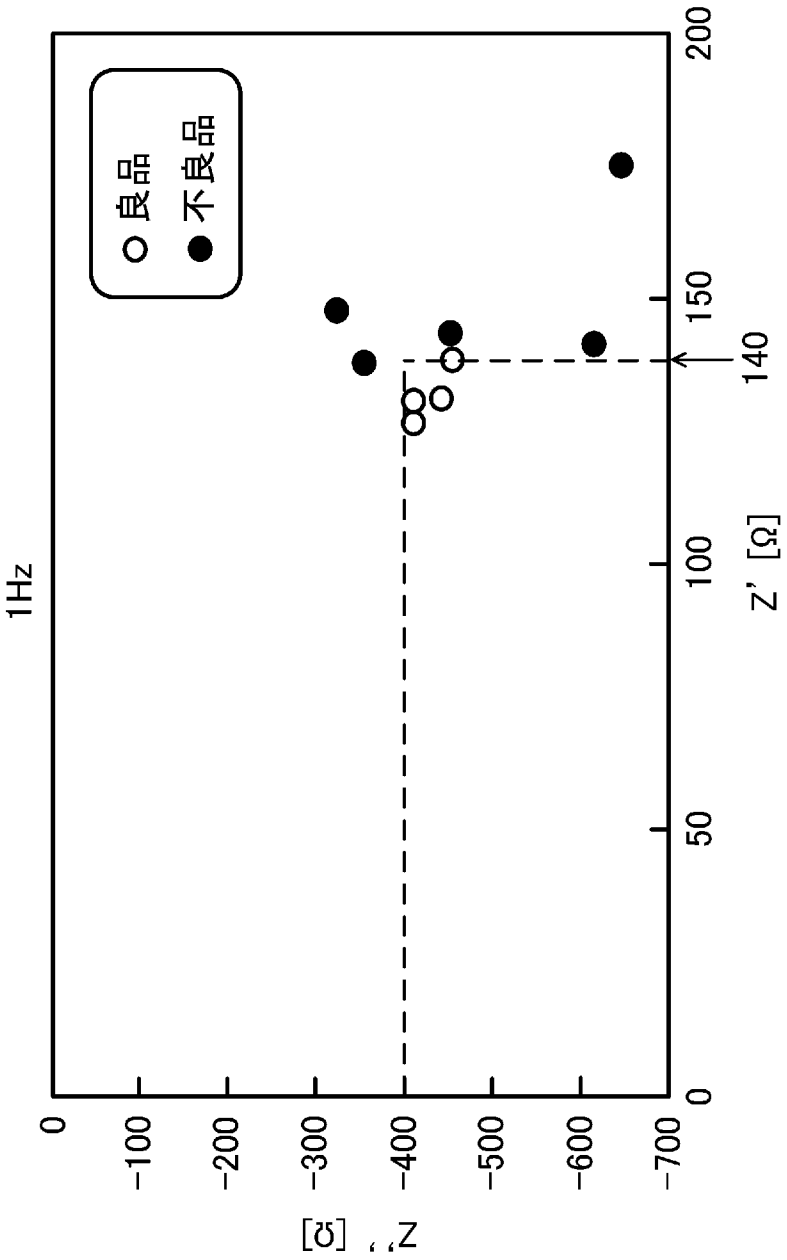
[図3]


(A)
水分量 0.0000%
容量維持率 92.4%
セル電圧 [V]
セル容量 [μAh]
1サイクル
2サイクル
3サイクル
5サイクル
10サイクル
20サイクル
40サイクル
(B)
水分量 0.0160%
容量維持率 86.9%
セル電圧 [V]
セル容量 [μAh]
1サイクル
2サイクル
3サイクル
5サイクル
10サイクル
20サイクル
40サイクル

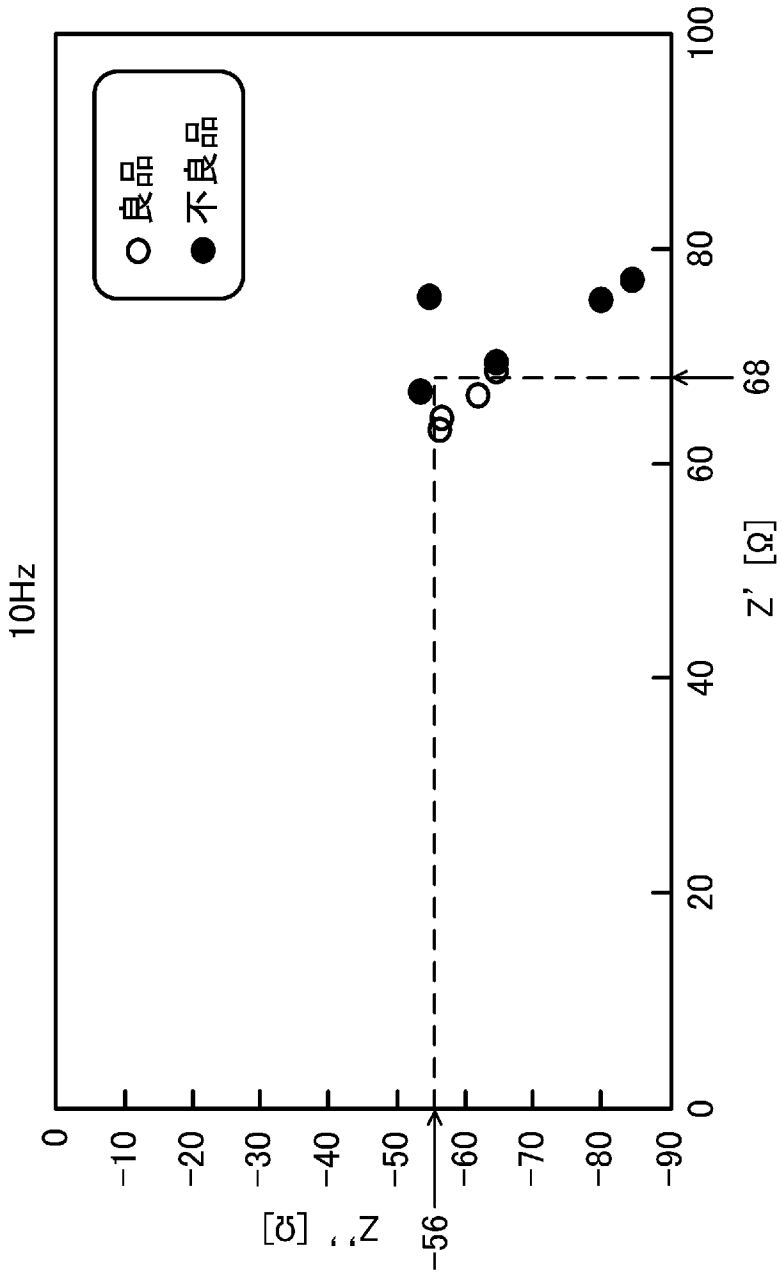
[図4]


インピーダンス [Ω]
350000
300000
250000
200000
150000
100000
50000
0
水分量 [%]
0.035
0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
容量維持率 [%]
(セル電圧1V)
100
95
90
85
80
インピーダンス
水分量

[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/036201

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0562(2010.01)i; ***H01M 4/136***(2010.01)i; ***H01M 4/58***(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 10/0585***(2010.01)i
FI: H01M10/0562; H01M4/136; H01M4/58; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0585

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; H01M4/136; H01M4/58; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0585

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-194706 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 03 December 2020 (2020-12-03) claims, paragraphs [0079], [0080]	1, 4, 5, 8, 9, 12
Y		2, 3, 6, 7, 10, 11
A		13-15
X	WO 2022/071392 A1 (FUJIFILM CORP.) 07 April 2022 (2022-04-07) claims, paragraphs [0196], [0197]	1, 4, 5, 8, 9, 12
Y		2, 3, 6, 7, 10, 11
A		13-15
X	WO 2022/085458 A1 (NIPPON ZEON CO.) 28 April 2022 (2022-04-28) claims, paragraphs [0087], [0108]	1, 4, 5, 8, 9, 12
Y		2, 3, 6, 7, 10, 11
A		13-15

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"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)
"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
"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
"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
"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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 December 2023	**19 December 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/036201

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2021-077640 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 May 2021 (2021-05-20) claims, fig. 9	1, 4, 5, 8, 9, 12
Y		2, 3, 6, 7, 10, 11
A		13-15
Y	WO 2021/040044 A1 (MAXELL HOLDINGS, LTD.) 04 March 2021 (2021-03-04) claims, paragraph [0002]	2, 6, 10
Y	JP 2021-051825 A (FDK CORP.) 01 April 2021 (2021-04-01) claims, paragraph [0012]	3, 7, 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/036201

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2020-194706 A	03 December 2020	EP 3979360 A1 claims, paragraphs [0172], [0173] CN 113767484 A KR 10-2022-0008907 A	
WO 2022/071392 A1	07 April 2022	US 2023/0223592 A1 claims, paragraphs [0567]-[0574] CN 116325200 A	
WO 2022/085458 A1	28 April 2022	CN 116323777 A KR 10-2023-0093252 A	
JP 2021-077640 A	20 May 2021	US 2021/0143433 A1 claims, fig.10 EP 3819962 A1 KR 10-2021-0056504 A	
WO 2021/040044 A1	04 March 2021	US 2022/0311046 A1 claims, paragraph [0002] EP 4024549 A1 CN 112753121 A	
JP 2021-051825 A	01 April 2021	TW 202118128 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/036201

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i
FI: H01M10/0562; H01M4/136; H01M4/58; H01M4/62 Z; H01M10/052; H01M10/0585

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（ＩＰＣ））

H01M10/0562; H01M4/136; H01M4/58; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0585

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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）

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

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	JP 2020-194706 A (トヨタ自動車株式会社) 03.12.2020 (2020-12-03) 特許請求の範囲,[0079],[0080]	1,4,5,8,9,12
Y		2,3,6,7,10,11
A		13-15
X	WO 2022/071392 A1 (富士フイルム株式会社) 07.04.2022 (2022-04-07) 請求の範囲,[0196],[0197]	1,4,5,8,9,12
Y		2,3,6,7,10,11
A		13-15
X	WO 2022/085458 A1 (日本ゼオン株式会社) 28.04.2022 (2022-04-28) 請求の範囲,[0087],[0108]	1,4,5,8,9,12
Y		2,3,6,7,10,11
A		13-15

☑ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
08.12.2023	19.12.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
佐溝　茂良 4X 5275
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

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	JP 2021-077640 A（三星エスディアイ株式会社）20.05.2021（2021－05－20） 特許請求の範囲,[図9]	1,4,5,8,9,12
Y		2,3,6,7,10,11
A		13-15
Y	WO 2021/040044 A1（マクセルホールディングス株式会社）04.03.2021（2021－03－04） 特許請求の範囲,[0002]	2,6,10
Y	JP 2021-051825 A（ＦＤＫ株式会社）01.04.2021（2021－04－01） 特許請求の範囲,[0012]	3,7,11

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/036201

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-194706 A	03.12.2020	EP 3979360 A1 claims,[0172],[0173] CN 113767484 A KR 10-2022-0008907 A	
WO 2022/071392 A1	07.04.2022	US 2023/0223592 A1 claims,[0567]-[0574] CN 116325200 A	
WO 2022/085458 A1	28.04.2022	CN 116323777 A KR 10-2023-0093252 A	
JP 2021-077640 A	20.05.2021	US 2021/0143433 A1 claims, FIG.10 EP 3819962 A1 KR 10-2021-0056504 A	
WO 2021/040044 A1	04.03.2021	US 2022/0311046 A1 claims,[0002] EP 4024549 A1 CN 112753121 A	
JP 2021-051825 A	01.04.2021	TW 202118128 A	