

(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
2025年4月3日(03.04.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/069738 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 50/117 (2021.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
C01G 23/00 (2006.01) *H01M 50/11* (2021.01)
C01G 29/00 (2006.01) *H01M 50/138* (2021.01)
C04B 35/462 (2006.01) *H01M 50/141* (2021.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/028628

(22) 国際出願日: 2024年8月9日(09.08.2024)

(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 2023-161615 2023年9月25日(25.09.2023) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 (JP).

(72) 発明者: 高野 良平 (TAKANO, Ryohei);
〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外(YAMAHO, Norihito et al.);
〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 大阪梅田ツインタワーズ・ノース青山特許事務所 (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, 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))

(54) Title: SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電池

(57) Abstract: The present invention provides a solid-state battery that is sufficiently exceptional in terms of low temperature densification characteristics and moisture resistance. The present invention relates to a solid-state battery having an exterior part and an insulation part, wherein at least one of the exterior part and the insulation part contains lithium (Li), magnesium (Mg), at least one element (M) selected from the group consisting of group 4 and group 5 elements, and an oxide ceramic that contains bismuth (Bi).

(57) 要約: 本発明は、低温緻密化特性および耐湿性により十分に優れた固体電池を提供する。本発明は、外装部と絶縁部を有し、前記外装部と前記絶縁部の少なくとも一方が、Li (リチウム); Mg (マグネシウム); 4族および5族の元素からなる群から選択される1種以上の元素(M); ならびにBi (ビスマス) を含有する酸化物セラミックスを含む、固体電池に関する。

WO 2025/069738 A1

明 細 書

発明の名称： 固体電池

技術分野

[0001] 本発明は固体電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話、携帯用パーソナルコンピュータ等の携帯用電子機器の電源として電池の需要が大幅に拡大している。このような用途に用いられる電池においては、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、上記の構成の電池では、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。このため、電池の安全性を高めることが求められている。

[0003] そこで、電池の安全性を高めるために、電解質として、電解液に代えて、固体電解質を用いた固体電池の研究が進められている。

[0004] 例えば、特許文献1～4には、正極層および負極層ならびにそれらの間の固体電解質層を備えた電池要素の外側表面に、酸化物セラミックスを含む外装部を有する固体電池が提案されている。固体電池においては、例えば、正極層と負極側外部電極との間、および負極層と正極側外部電極との間に絶縁部が配置され、このような絶縁部に酸化物セラミックスを含有させる試みもなされている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：WO2019/167856

特許文献2：特開2007-173212号公報

特許文献3：特開2003-92092号公報

特許文献4：WO2019/181909

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかしながら、従来の上記した固定電池において、その製造過程で焼成（例えば1100℃以上）を行うと、外装部に含まれる酸化物セラミックスと、電池要素に含まれる固体電解質とが反応し、固体電解質が分解され、副生成物が生成することが問題となっていた。このような問題は、ガーネット型またはLISICON型結晶構造を有する反応性の高い固体電解質を使用する場合、特に顕著であった。
- [0007] そこで、外装部が、Li（リチウム）、Mg（マグネシウム）ならびに4族および5族の元素からなる群から選択される1種以上の元素（M）を含有する酸化物セラミックスを含むと、当該反応はある程度防止できるものの、当該防止効果は十分ではなかった。このため、比較的低温（例えば1000℃以下）で焼成することで、当該反応をより十分に防止する試みがなされているが、そのような低温では外装部が十分に緻密化しないため、面積空隙率が増加し、耐湿性が低下する、という新たな問題が生じていた。
- [0008] 他方、絶縁部に含まれる酸化物セラミックスと電池要素（特に固体電解質層）に含まれる固体電解質との間でも、外装部に含まれる酸化物セラミックスと電池要素に含まれる固体電解質との反応の問題と同様の問題が生じることも新たな問題となっていた。そこで、絶縁部が、Li（リチウム）、Mg（マグネシウム）ならびに4族および5族の元素からなる群から選択される1種以上の元素（M）を含有する酸化物セラミックスを含むと、当該反応はある程度防止できるものの、当該防止効果は十分ではなかった。このため、外装部に酸化物セラミックスが含まれる場合と同様に、比較的低温（例えば1000℃以下）で焼成することで、当該反応をより十分に防止する試みがなされているが、そのような低温では絶縁部が十分に緻密化しないため、面積空隙率が増加し、耐湿性が低下する、という新たな問題が生じた。絶縁部は直接的に周囲環境（例えば空気）と接しないが、外部電極に生じた空隙を通して空気が進入したり、かつ／または外部電極と電池要素との間から空気が進入したりすることがあるため、絶縁部が耐湿性を有することは重要であ

った。このように、絶縁部も、外装部と同様に、緻密に焼成することで耐湿性を向上させるとともに、固体電解質と副反応が生じないことが求められている。

[0009] 本発明は、低温緻密化特性および耐湿性により十分に優れた固体電池を提供することを目的とする。

[0010] 本発明はまた、低温緻密化特性および耐湿性だけでなく、耐反応性にも、より十分に優れた固体電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、
外装部と絶縁部を有し、
前記外装部と前記絶縁部の少なくとも一方が、
Li（リチウム）；
Mg（マグネシウム）；
4族および5族の元素からなる群から選択される1種以上の元素（M）；
ならびに
Bi（ビスマス）
を含有する酸化物セラミックスを含む、固体電池に関する。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、低温緻密化特性および耐湿性により十分に優れた固体電池を提供することができる。

詳しくは、本発明の固体電池は、比較的低温（例えば1000℃以下（特に800℃以下））でも、面積空隙率がより十分に低減された外装部および／または絶縁部が形成されており、高温高湿下においても水蒸気透過量（WVTR）が十分に低減される。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の固体電池の一例を示す模式図であって、斜視図と断面図との複合図である。

[図2]本発明の固体電池の別の一例を示す模式的斜視図である。

[図3]本発明の固体電池の外装部および／または絶縁部に含まれる酸化物セラミックスの一例を構成する焼結粒子およびその構造を説明するための酸化物セラミックスの拡大模式図を示す。

[図4]実施例1で得られた焼結体（外装セラミックス単板）表面のSEM写真を示す。

[図5]比較例1で得られた焼結体（外装セラミックス単板）表面のSEM写真を示す。

[図6]実施例1で得られた焼結体（外装セラミックス単板）のTEM写真を示す。

[図7]図6に示すTEM写真におけるBi元素の存在分布を示すEDXマッピング像である。

[図8]図6に示すTEM写真の矢印部分におけるEDX定量分析結果を示す。

[図9]実施例2で得られた焼結体（外装セラミックス単板）断面のSEM写真を示す。

発明を実施するための形態

[0014] [固体電池]

本発明は固体電池を提供する。本明細書でいう「固体電池」とは、広義にはその構成要素（特に電解質層）が固体から構成されている電池を指し、狭義にはその構成要素（特に全ての構成要素）が固体から構成されている「全固体電池」を指す。ある好適な態様では、本発明の固体電池は、電池構成単位を成す各層が互いに積層するように構成された積層型固体電池であり、好ましくはそのような各層が焼結体から成っている。本明細書でいう「固体電池」は、充電および放電の繰り返し可能な、いわゆる「二次電池」、および放電のみが可能な「一次電池」を包含する。本発明のある好適な態様では「固体電池」は「二次電池」である。「二次電池」は、その名称に過度に拘泥されるものではなく、例えば、「蓄電デバイス」などの電気化学デバイスも包含し得る。本明細書でいう「固体電解質」は、ゲル状および液体状の電解質（液）を含まないものを指す。

- [0015] 本明細書でいう「平面視」とは、固体電池を構成する後述する層の積層方向に基づく厚み方向に沿って対象物を上側または下側からみたときの状態（上面図または下面図）のことである。又、本明細書でいう「断面視」とは、固体電池を構成する後述する層の積層方向Lに基づく厚み方向に対して略垂直な方向からみたときの断面状態（断面図）のことである。「側面視」とは、固体電池を載置してその厚み（高さ）方向の真横から見たときの状態のことであり、側面図と同意である。載置は、固体電池の外観を構成する最大面積の面（平面）を底面にした載置である。本明細書で直接的または間接的に用いる“上下方向”および“左右方向”は、それぞれ図中における上下方向および左右方向に相当する。特記しない限り、同じ符号または記号は、同じ部材・部位または同じ意味内容を示すものとする。ある好適な態様では、鉛直方向下向き（すなわち、重力が働く方向）が「下方向」に相当し、その逆向きが「上方向」に相当すると捉えることができる。
- [0016] 本発明の固体電池は平面視においてあらゆる形状を有していてもよく、通常は矩形状を有する。矩形状は正方形および長方形を包含する。
- [0017] 本発明の固体電池は、例えば、図1に示されるような、層状構造（特に積層構造）を有するものである。本発明の固体電池は、電池要素1と、当該電池要素1の表面を覆っている外装部2とを有しており、通常はさらに電池要素で生じた電力（特に電流）を外部に引き出すための外部電極3を有する。なお、絶縁部は電極層（正極層または負極層）1aと外部電極（それぞれ負極側または正極側外部電極）3との間に配置され、図1中、「1c」で表される部材である。図1は、本発明の固体電池の一例を示す模式的断面図である。
- [0018] 本発明の固体電池は、外装部と絶縁部の少なくとも一方が特定の酸化物セラミックスを含む。例えば、外装部および絶縁部のうち、外装部のみが特定の酸化物セラミックスを含んでいてもよいし、絶縁部のみが特定の酸化物セラミックスを含んでいてもよいし、または両方が特定の酸化物セラミックスを含んでいてもよい。本発明においては、低温緻密化特性、耐湿性および耐

反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは少なくとも外装部が特定の酸化物セラミックスを含み、より好ましくは外装部および絶縁部の両方が特定の酸化物セラミックスを含む。以下、本発明の固体電池を、第1実施態様および第2実施態様を用いて詳しく説明する。本発明は第1実施態様および第2実施態様を包含する。

[0019] <第1実施態様>

本発明の第1実施態様に係る固体電池は、外装部および絶縁部のうち、少なくとも外装部に特定の酸化物セラミックスを含む。絶縁部は、後で詳述するように、当該特定の酸化物セラミックスを含んでもよいし、または含まなくてもよい。本実施態様においては、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、外装部および絶縁部の両方が特定の酸化物セラミックスを含むことが好ましい。

[0020] (外装部)

外装部2は、電池要素1の外側を覆っている部材のことであり、電池要素1を覆って電池要素1への水分の侵入を防止する機能を有する。外装部2は通常、このような機能だけでなく、電気的、物理的および化学的に電池要素を保護する機能も有するため、保護層または保護膜とも称され得る。外装部2は、電池要素1の主面を覆う主面外装部2a（例えば1組の主面外装部2a）および電池要素1の側面を覆う側面外装部2b（例えば1組の側面外装部2b）を含む。外装部2は通常、層形態または膜形態を有する。外装部2は、電池要素1の表面（特に主面および／または側面）と直接的に接していてもよいし、または別の層（または膜）を介して間接的に接していてもよい。本発明の効果をより十分に発揮する観点から、外装部2は、電池要素1の表面（特に主面および／または側面）と直接的に接していることが好ましい。

[0021] 本実施態様の固体電池において、外装部2は特定の酸化物セラミックスを含む。本実施態様においては、主面外装部および側面外装部の少なくとも一方が特定の酸化物セラミックスを含んでいればよい。低温緻密化特性、耐湿

性および耐反応性のさらなる向上の観点から、主面外装部および側面外装部の両方が特定の酸化物セラミックスを含むことが好ましい。

[0022] 本明細書中、低温緻密化特性とは、比較的低温（例えば1000℃以下（特に800℃以下））でも、面積空隙率がより十分に低減された外装部（および／または絶縁部）が形成される特性のことである。

耐湿性とは、水分の侵入を防止する特性のことであり、特に高温高湿下においても水蒸気透過量（WVTR）が十分に低減される特性（例えば水蒸気バリア性）であってもよい。

耐反応性とは、外装部（および／または絶縁部）（特に外装部（および／または絶縁部）に含まれる酸化物セラミックス）が電池要素に含まれる固体電解質と焼成（例えば800℃で5時間で焼成）しても反応（例えば副反応）し難い特性のことである。耐反応性は、特に当該酸化物セラミックスと当該固体電解質とを共に焼成しても相互に反応し難い特性であってもよい。

[0023] 本実施態様において外装部に含まれる酸化物セラミックスは、Li（リチウム）；Mg（マグネシウム）；4族および5族の元素からなる群から選択される1種以上の元素（M）；ならびにBi（ビスマス）を含有する。元素Mは、詳しくは、Ti（チタン）、Zr（ジルコニウム）、Hf（ハフニウム）、Ta（タンタル）、Nb（ニオブ）からなる群から選択される1種以上の元素である。元素Mは、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、Ti、TaおよびNbから選択される少なくとも1種であるか、または、ZrおよびTaの2種であることが好ましい。本実施態様においては、酸化物セラミックスがLi、Mg、元素MおよびBiを組み合わせることで含有することにより、低温緻密化特性および耐湿性に優れた外装部を得ることができる。酸化物セラミックスが、Li、Mg、元素MおよびBiのうち、いずれか1種以上の元素を含まない場合、低温緻密化特性が低下し、結果として耐湿性も低下する。

[0024] 酸化物セラミックスにおいて、モル比率Bi / (Mg + M) は特に限定されず、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、

好ましくは以下の範囲内である。

$$\cdot B i / (M g + M)$$

$$\text{好ましくは } 0 < B i / (M g + M) \leq 0.100 ;$$

$$\text{より好ましくは } 0.001 \leq B i / (M g + M) \leq 0.080 ;$$

$$\text{さらに好ましくは } 0.004 \leq B i / (M g + M) \leq 0.060 ;$$

$$\text{十分に好ましくは } 0.005 \leq B i / (M g + M) \leq 0.040 .$$

[0025] 酸化物セラミックスにおいて、モル比率 $L i / M$ および $M g / M$ は特に限定されず、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは以下の範囲内である。

$$\cdot L i / M$$

$$\text{好ましくは } 0 < L i / M \leq 5 ;$$

$$\text{より好ましくは } 1.0 \leq L i / M \leq 4.0 ;$$

$$\text{さらに好ましくは } 1.5 \leq L i / M \leq 3.5 ;$$

$$\text{十分に好ましくは } 1.9 \leq L i / M \leq 3.0 .$$

$$\cdot M g / M$$

$$\text{好ましくは } 0 < M g / M \leq 9.8 ;$$

$$\text{より好ましくは } 0.01 \leq M g / M \leq 7.0 ;$$

$$\text{さらに好ましくは } 0.05 \leq M g / M \leq 6.0 ;$$

$$\text{十分に好ましくは } 0.08 \leq M g / M \leq 4.2 .$$

[0026] 酸化物セラミックスにおける $B i / (M g + M)$ 、 $L i / M$ および $M g / M$ は、後述する酸化物セラミックスの化学組成の分析方法と同様の方法により測定された $L i$ 、 $M g$ 、 M および $B i$ の含有量（またはモル比率）から算出することにより得られた値を用いている。

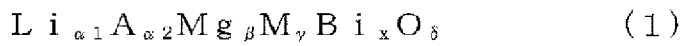
[0027] 酸化物セラミックスにおける $M g$ の含有量は、酸化物セラミックス全量に対して通常、0質量%以上58質量%以下、特に1.9質量%以上46質量%以下である。

[0028] $M g$ の含有量は、高周波誘導結合プラズマ（ICP）を光源とする発光分光分析法により測定された値を用いている。例えば、ICP-AES（IC

P発光分光分析法)を用いてもよいし、またはLA-ICP-MS(レーザーアブレーションICP質量分析法)を用いてもよい。詳しくは、ICP-AESとLA-ICP-MSとは、Mgなどの金属イオンをイオン化するのにあたって、それぞれ溶液化するか、レーザーアブレーションを使うかの点で相異し、これらのイオンをプラズマ内に導入し、プラズマにより励起させる点で同一である。特に固体状態からの分析ではLA-ICP-MSが簡便な測定に資する。特にLA-ICP-MSによる場合、任意の10以箇所での定量分析(組成分析)を行い、それらの平均値を算出してもよい。

[0029] 酸化物セラミックスは、上記モル比率を有する限り、いかなる化学組成を有していてもよい。酸化物セラミックスは、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、下記一般式(1)で表される化学組成を有することが好ましい。

[0030] [化1]



[0031] 式(1)において、Aは、Na、K、Rb、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、Mo、W、Zn、Al、Ga、Ge、Sn、Sbからなる群から選択される1種類以上の元素である。

Mは、上記した元素Mと同様の群から選択される1種以上の元素であり、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性)のさらなる向上の観点から、Ti、Zr、NbおよびTaからなる群から選択される1種以上の元素を含むことが好ましく、より好ましくはTi、TaおよびNbから選択される少なくとも1種であるか、または、ZrおよびTaの2種であり、さらに好ましくはTiのみを含む。

[0032] 式(1)において、 $x / (\beta + \gamma)$ 、 $\alpha 1 / \gamma$ および β / γ がそれぞれ前記したモル比率 $B i / (M g + M)$ 、 $L i / M$ および $M g / M$ に相当する。このため、 $B i / (M g + M)$ は前記したモル比率 $B i / (M g + M)$ と同様の範囲を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $B i / (M g + M)$ の好ましい範囲を満たし、より

好ましくは $B_i / (M_g + M)$ のより好ましい範囲を満たし、さらに好ましくは $B_i / (M_g + M)$ のさらに好ましい範囲を満たし、十分に好ましくは $B_i / (M_g + M)$ の十分に好ましい範囲を満たす。 α_1 / γ は前記したモル比率 L_i / M と同様の範囲を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは L_i / M の好ましい範囲を満たし、より好ましくは L_i / M のより好ましい範囲を満たし、さらに好ましくは L_i / M のさらに好ましい範囲を満たし、十分に好ましくは L_i / M の十分に好ましい範囲を満たす。 β / γ は前記したモル比率 M_g / M と同様の範囲を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは M_g / M の好ましい範囲を満たし、より好ましくは M_g / M のより好ましい範囲を満たし、さらに好ましくは M_g / M のさらに好ましい範囲を満たし、十分に好ましくは M_g / M の十分に好ましい範囲を満たす。

[0033] 式(1)において、 δ は以下の式を満たす：

$$\delta = \{ \alpha_1 + a \alpha_2 + 2 \beta + n \gamma + b x \} / 2$$

(n は M の平均価数、 a は A の平均価数、 b は B_i の平均価数である)

詳しくは、 n は M の平均価数である。 M の平均価数は、 M として、例えば、価数 $a+$ の元素 X が n_1 個、価数 $b+$ の元素 Y が n_2 個、および価数 $c+$ の元素 Z が n_3 個で認められる場合、 $(n_1 \times a + n_2 \times b + n_3 \times c) / (n_1 + n_2 + n_3)$ で表される値のことである。

a は A の平均価数である。 A の平均価数は、 A として、例えば、価数 $a+$ の元素 X が n_1 個、価数 $b+$ の元素 Y が n_2 個、および価数 $c+$ の元素 Z が n_3 個で認められる場合、 $(n_1 \times a + n_2 \times b + n_3 \times c) / (n_1 + n_2 + n_3)$ で表される値のことである。

b は B_i の平均価数であり、一般に $3 \leq b \leq 5$ の値をとる。 B_i は通常、後述するように、酸化物セラミックスの粒界(第2相)、主相(第1相)またはこれらの両相に存在する。焼結粒子のいわゆる主相を「第1相」と称したとき、隣接する主相間に生じる粒界は「第2相」と称され得る。 B_i の価

数は、このような B_i の存在形態（または存在位置）に応じて、変化する。詳しくは、例えば B_i が粒界に存在する場合、 B_i の価数は「3」であることが多い。また例えば、 B_i が主相に存在する場合、 B_i の価数は「5」であることが多い。従って、 B_i の平均価数は、 B_i が、例えば、価数3として粒界に n_1 個認められ、価数5として主相に n_2 個認められる場合、 $(n_1 \times 3 + n_2 \times 5) / (n_1 + n_2)$ で表される値のことである。

なお、酸素数 δ は上記の値から $\pm 10\%$ 程度ずれていてもよい。すなわち、一部酸素欠損や格子間酸素が含まれていてもよい。

[0034] 式(1)において、 α_1 は通常、 $0 < \alpha_1 < 1.0$ を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.10 \leq \alpha_1 \leq 0.80$ を満たし、より好ましくは $0.20 \leq \alpha_1 \leq 0.70$ を満たす。

α_2 は通常、 $0 \leq \alpha_2 \leq 1.0$ を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0 \leq \alpha_2 \leq 0.5$ を満たし、より好ましくは $0 \leq \alpha_2 \leq 0.1$ を満たし、さらに好ましくは0である。

β は通常、 $0 < \beta < 1.0$ を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.01 \leq \beta \leq 0.80$ を満たし、より好ましくは $0.01 \leq \beta \leq 0.60$ を満たす。

γ は通常、 $0 < \gamma < 1.0$ を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.05 \leq \gamma \leq 0.50$ を満たし、より好ましくは $0.10 \leq \gamma \leq 0.40$ を満たす。

x は通常、 $0 < x < 1.0$ を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.001 \leq x \leq 0.050$ を満たし、より好ましくは $0.002 \leq x \leq 0.030$ を満たす。

[0035] 酸化物セラミックスの化学組成は、ICP分析（誘導結合プラズマ法）、LA-ICP-MS（レーザアブレーションICP質量分析）分析などを行い求めることができる。EDX（エネルギー分散型X線分光法）、WDX（波長分散型X線分光法）を用いてもよい。EDXまたはWDXによる場合、

当該化学組成は、任意の100個の焼結粒子各々の任意の100点の定量分析（組成分析）を行い、それらの平均値を算出することで得てもよい。

[0036] 酸化物セラミックスは通常、図3に示すように、複数の焼結粒子の主相（すなわち第1相）21と隣接する2つの主相21間に配置される粒界（すなわち第2相）22から構成されている。このような酸化物セラミックスにおいて、主相21は、粒界22に近い粒界近傍部23および当該粒界近傍部23の内側に配置される内部24を含む。粒界近傍部23は、粒界22との境界線20からの距離（すなわち粒界境界線20から内部24に向かった距離）が50nm以内である領域（すなわち、図3中、境界線20から破線までの粒界近傍領域）のことである。粒界22は、隣接する2つの主相21間の領域のことである。粒界22には、必ずしも相（特に第2相）が存在しなければならないというわけではない。図3は、本発明の固体電池の外装部（および／または絶縁部）に含まれる酸化物セラミックスの一例を構成する焼結粒子およびその構造を説明するための酸化物セラミックスの拡大模式図を示す。図3において、3つの焼結粒子の主相21が示されているだけであるが、通常はそれらの周りに多くの焼結粒子が相互に隣接する焼結粒子との間で粒界を形成しつつ存在している。

[0037] 本発明においては、このような酸化物セラミックスにおいて、Biが以下のいずれかの存在形態を有する。

（x1）Biは酸化物セラミックスの粒界（第2相）22のみに存在する；
この場合、Biは、主相（第1相）21に、所定の装置および条件での分析による検出限界値未満の量で存在してもよい；

（x2）Biは酸化物セラミックスの主相（第1相）21のみに存在する；
この場合、Biは、粒界（第2相）22に、所定の装置および条件での分析による検出限界値未満の量で存在してもよい；

（x3）Biは酸化物セラミックスの粒界（第2相）22と主相（第1相）21との両相に存在する。

Biは、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点か

ら、少なくとも粒界（第2相）に存在する形態（例えば、上記存在形態（ $\times 1$ ）または（ $\times 3$ ）（特に存在形態（ $\times 3$ ）））で、酸化物セラミックスに含有されることが好ましい。一実施態様においては、Biは酸化物セラミックスの粒界および／または粒界近傍部に濃化している。濃化とは、濃度がより高い、という意味である。例えば、酸化物セラミックスの粒界22および／または粒界近傍部23におけるBiの濃度は、粒界近傍部23の内側に配置される内部24におけるBiの濃度よりも高い。

[0038] このような酸化物セラミックスにおける粒界（第2相）および主相（第1相）でのBiの存在／不存在は、TEM-EDX観察による、後述する図7に示すような、EDXマッピング（30万～200万倍）におけるBi元素の存在分布に基づいて判断することができる。図7では、Biは酸化物セラミックスの粒界（または粒界および粒界近傍部）に濃化していることが明らかである。

例えば、当該Bi元素の存在分布において、粒界にBiが検出されるとき、Biの存在を認定する。他方、当該Bi元素の存在分布において、粒界にBiが検出されないとき、Biの不存在を認定する。

また例えば、当該Bi元素の存在分布において、主相にBiが検出されるとき、Biの存在を認定する。他方、当該Bi元素の存在分布において、主相にBiが検出されないとき、Biの不存在を認定する。

なお、「存在する」・「存在しない」の判断は所定の分析方法における分解能に左右されるものであり、絶対的な「存在」・「不存在」ではない。従って、「存在しない」場合であっても、所定の装置および条件での分析による検出限界値未満の量で含まれることは許容される。

[0039] ・ TEM-EDX

TEM装置：JEOL JEM-F200

EDXの検出器：EX-24390UBN5T

EDXシステム：Noran system 7

測定条件：100nm以下の厚みで剥片化した試料を用いて 加速電圧200kVでED

Xを行い、666nmの視野各にてMg K α のカウントが55万以上となる条件で測定した際にBiが検出されること。

[0040] 外装部が、例えば、酸化物セラミックスだけでなく、焼成助剤も含む場合、粒界（第2相）22は主に焼成助剤より構成される。また例えば、外装部が酸化物セラミックスから構成され、焼成助剤を含まない場合、粒界（第2相）22は酸化物セラミックスからの成分の滲出により構成される。これらのいずれの場合においても、粒界（第2相）22は、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、Biに加えて、Li、MgおよびMからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含んで構成されていることが好ましい。

[0041] 酸化物セラミックスが有する結晶構造は特に限定されず、例えば、岩塩型結晶構造、スピネル型結晶構造、層状岩塩型結晶構造またはこれらの混相構造を有していてもよい。酸化物セラミックスは、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、岩塩型結晶構造または層状岩塩型結晶構造（特に岩塩型結晶構造または層状岩塩型結晶構造のみ）を有していることが好ましく、より好ましくは岩塩型結晶構造を有する。なお、結晶構造は主相の結晶構造のことであってもよい。

[0042] 結晶構造は以下の分析装置および分析条件で検出・検知され得る。

・ X線回折装置

分析装置；ブルカー製 D2 PHASER；

分析条件；Cu K α , 2 θ : 10-60° ステップ幅0.02° /sec の条件で測定

。

[0043] 例えば、酸化物セラミックスが岩塩型結晶構造のみを有するとは、特に酸化物セラミックスの主相（特に内部24）が岩塩型結晶構造のみを有するという意味であり、岩塩型結晶構造以外の結晶構造を実質的に含まない。主相が岩塩型結晶構造のみを有するということは、「酸化物セラミックスで検出されるピークのうち、第2相に由来するピークと岩塩型構造に起因するピーク以外のピークが実質的に観測されない」こと、すなわち「酸化物セラミッ

クスが第2相の結晶構造と岩塩型結晶構造のみで構成されている」ことを指す。この場合、上記の分析装置および分析条件で酸化物セラミックスの結晶構造を分析したとき、岩塩型結晶構造および第2相の結晶構造のみが検出され、これらの結晶構造以外の結晶構造は検出されない。なお、これらの結晶構造以外の結晶構造は、当該装置および条件での分析による検出限界値未満の量で含まれてもよい。また、この場合において、第2相の結晶構造は検出されてもよいし、または検出されなくてもよい。

[0044] また例えば、酸化物セラミックスが層状岩塩型結晶構造のみを有するとは、特に酸化物セラミックスの主相（特に内部24）が層状岩塩型結晶構造のみを有するという意味であり、層状岩塩型結晶構造以外の結晶構造を実質的に含まない。主相が層状岩塩型結晶構造のみを有するということは、「酸化物セラミックスで検出されるピークのうち、第2相に由来するピークと層状岩塩型構造に起因するピーク以外のピークが実質的に観測されない」こと、すなわち「酸化物セラミックスが第2相の結晶構造と層状岩塩型結晶構造のみで構成されている」ことを指す。この場合、上記の分析装置および分析条件で酸化物セラミックスの結晶構造を分析したとき、層状岩塩型結晶構造および第2相の結晶構造のみが検出され、これらの結晶構造以外の結晶構造は検出されない。なお、これらの結晶構造以外の結晶構造は、当該装置および条件での分析による検出限界値未満の量で含まれてもよい。また、この場合において、第2相の結晶構造は検出されてもよいし、または検出されなくてもよい。

[0045] 酸化物セラミックスが岩塩型結晶構造を有するとは、当該酸化物セラミックスが単に「岩塩型の結晶構造」を有することだけでなく、「岩塩型類似の結晶構造」を有することも包含して意味するものとする。詳しくは、酸化物セラミックスは、X線回折において、固体電池の分野の当業者により岩塩型または岩塩型類似の結晶構造と認識され得る結晶構造を有する。より詳しくは、酸化物セラミックスは、X線回折において、いわゆる岩塩型の結晶構造回折パターン：ICDD Card No. 00-004-0829に固有

のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示してもよいし、または岩塩型類似の結晶構造として、いわゆる岩塩型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークとは、組成の差異に起因して入射角度（すなわちピーク位置または回折角度）および強度比（すなわちピーク強度または回折強度比）が異なる1つ以上の主要なピークを示してもよい。岩塩型類似の結晶構造の代表的な回折パターンとして、例えば、ICDD Card No. 00-036-0308等が挙げられる。

[0046] 酸化物セラミックスがスピネル型結晶構造を有するとは、当該酸化物セラミックスが単に「スピネル型の結晶構造」を有することだけでなく、「スピネル型類似の結晶構造」を有することも包含して意味するものとする。詳しくは、酸化物セラミックスは、X線回折において、固体電池の分野の当業者によりスピネル型またはスピネル型類似の結晶構造と認識され得る結晶構造を有する。より詳しくは、酸化物セラミックスは、X線回折において、いわゆるスピネル型の結晶構造回折パターン：ICDD Card No. 01-072-6998に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示してもよいし、またはスピネル型類似の結晶構造として、いわゆるスピネル型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークとは、組成の差異に起因して入射角度（すなわちピーク位置または回折角度）および強度比（すなわちピーク強度または回折強度比）が異なる1つ以上の主要なピークを示してもよい。

[0047] 酸化物セラミックスが岩塩型結晶構造とスピネル型結晶構造との混相構造を有するとは、当該酸化物セラミックスが上記した岩塩型結晶構造とスピネル型結晶構造との両方の結晶構造を有する酸化物セラミックスを含有することを意味する。

[0048] 酸化物セラミックスが層状岩塩型結晶構造を有するとは、当該酸化物セラミックスが単に「層状岩塩型の結晶構造」を有することだけでなく、「層状岩塩型類似の結晶構造」を有することも包含して意味するものとする。詳し

くは、酸化物セラミックスは、X線回折において、固体電池の分野の当業者により層状岩塩型または層状岩塩型類似の結晶構造と認識され得る結晶構造を有する。より詳しくは、酸化物セラミックスは、X線回折において、いわゆる層状岩塩型の結晶構造回折パターン：ICDD Card No. 00-033-0831に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示してもよいし、または層状岩塩型類似の結晶構造として、いわゆる層状岩塩型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークとは、組成の差異に起因して入射角度（すなわちピーク位置または回折角度）および強度比（すなわちピーク強度または回折強度比）が異なる1つ以上の主要なピークを示してもよい。層状岩塩型類似の結晶構造の代表的な回折パターンとして、例えば、ICDD Card No. 00-033-0843等が挙げられる。

[0049] 酸化物セラミックスは、所望組成の酸化物セラミックスが得られれば、あらゆる方法により製造されてもよく、例えば、以下の方法（1）および（2）が挙げられる。

方法（1）：まず、Li源、Mg源、および元素M源を含む原料を、所定の元素が所望の組成（モル比率）となるように秤量して、水とともに十分に混合し焼成する（第1焼成工程）。次いで、得られた焼成物を、Bi源としてBi含有焼成助剤とともに、所定の元素が所望の組成（モル比率）となるように秤量して、アルコールおよびバインダとともに十分に混合する。その後、得られたスラリーをシート状に成形し、焼成することにより、外装部を構成する酸化物セラミックスを得ることができる（第2焼成工程）。Bi含有焼成助剤は、好ましくはBiを含有する酸化物であり、より好ましくはBiおよびLiを含有する酸化物である。Bi含有焼成助剤の具体例として、例えば、 LiBiO_2 および Li_3BiO_3 等が挙げられる。

[0050] 方法（2）：酸化物セラミックスは、Li源、Mg源、元素M源およびBi源を含む原料を、所定の元素が所望の組成（モル比率）となるように秤量して、水とともに十分に混合した後、焼成することにより得ることができる

(焼成工程)。

[0051] 方法(1)における第1焼成工程および方法(2)における焼成工程の焼成温度は特に限定されず、例えば、800℃以上1200℃以下(特に850℃以上1100℃以下)であってもよい。焼成時間は特に限定されず、例えば、1時間以上10時間以下(特に3時間以上7時間以下)であってもよい。

方法(1)における第2焼成工程の焼成温度および焼成時間は、後述する「固体電池の製造方法」における「焼成工程」においてと同様である。

[0052] Li源として、例えば、炭酸リチウム(Li_2CO_3)が使用可能である。Mg源として、例えば、酸化マグネシウム(MgO)が使用可能である。元素M源として、例えば、酸化チタン(TiO_2)、酸化ニオブ(Nb_2O_5)、酸化ジルコニウム(ZrO_2)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、酸化ハフニウム(HfO_2)が使用可能である。Bi源として、例えば、 Bi_2O_3 が使用可能である。酸化物セラミックスの製造においては、仕込み時のLi源、Mg源および元素M源の仕込み比がほぼそのまま、得られた酸化物セラミックスの最終組成となる。従って、Li源、Mg源、元素M源およびBi源の仕込み比を調整することにより、上記したモル比率 $\alpha/\beta/\gamma$ 、 Li/M (α/γ) および Mg/M (β/γ) を制御することができる。

[0053] 本実施態様は、外装部2が上記した特定の酸化物セラミックス以外に、他の酸化物セラミックスを含むことを妨げるものではない。他の酸化物セラミックスとして、例えば、Li-Bi-O系酸化物、Li-Mg-Bi-O系酸化物、 Bi_2O_3 、Mg-Bi-O系酸化物、Li-M-O系酸化物(式中、Mは、前記式(1)におけるMと同様である)、Li-Bi-M-O系酸化物(式中、Mは、前記式(1)におけるMと同様である)、MgO等が挙げられる。外装部2における上記した特定の酸化物セラミックスの含有量は通常、60%以上100%以下の面積割合、特に90%以上100%以下の面積割合であってもよい。当該面積割合は、次のように測定することができる。まず、固体電池を外装部のセラミックスの破断面が露出するように破断

する。この破断面をクロスセクションポリッシャー等を用いて研磨し、研磨面を得る。前記研磨面の外装部の領域にて、任意の面にてEDX分析を行い、Mgおよび元素M、元素Aが検出され、且つTOF-SIMSによってLiが検出される領域を上記した特定の酸化物セラミックスの領域とみなす。以上により外装部の面積に対する酸化物セラミックスの面積割合を算出することにより測定することができる。

[0054] 外装部2は、焼成助剤を含んでもよいし、または含まなくてもよい。外装部に含まれてもよい焼成助剤として、上記したBi含有焼成助剤、および後述する正極層および負極層に含まれてもよい焼成助剤が挙げられる。外装部2は、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、Bi含有焼成助剤以外の焼成助剤を含まないことが好ましい。

[0055] 外装部2は通常、厚みが $1\mu\text{m}$ 以上 $500\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下である。外装部2の厚みは、任意の100箇所における厚みについての平均厚みを用いている。

[0056] 外装部2の相対密度は通常、90%以上100%以下であり、好ましくは95%以上100%以下である。外装部の相対密度は、アルキメデス法を用いて測定してもよい。

[0057] 外装部2は通常、絶縁性を有している。絶縁性とは、イオン伝導性も電子伝導性も有さない特性のことである。例えば、外装部2のイオン伝導性は通常、 $1\times 10^{-7}\text{S}/\text{cm}$ 以下、特にイオン伝導性は $1\times 10^{-10}\text{S}/\text{cm}$ 以下である。外装部2のイオン導電性は通常、 $1\times 10^{-18}\text{S}/\text{cm}$ 以上である。また例えば、外装部2の電子伝導性は通常、 $1\times 10^{-7}\text{S}/\text{cm}$ 以下、特に $1\times 10^{-10}\text{S}/\text{cm}$ 以下である。外装部2の電子伝導性は通常、 $1\times 10^{-18}\text{S}/\text{cm}$ 以上である。

[0058] 外装部2の厚み方向の酸素透過性は例えば、 $10^{-1}\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{気圧}$ 以下、特に $10^{-3}\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{気圧}$ 以下であってよい。

外装部2の厚み方向の H_2O 透過性は例えば、 $10^{-2}\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以

下、特に $10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であってよい。H₂O透過性は、カップ法、キャリアガス法、着圧法、Ca腐食法によって25℃で測定された値を用いている。

[0059] 主面外装部2 aおよび側面外装部2 bは、図1において、相互に別の部材としての形態（または別部材構造）を有しているが、図2に示すように、主面外装部2 aおよび側面外装部2 bが一体化された形態（または一体化構造）を有していてもよい。図2は、本発明の固体電池の別の一例を示す模式的斜視図である。図2の固体電池は、主面外装部2 aおよび側面外装部2 bが一体化された形態を有すること以外、図1の固体電池と同様である。図2の固体電池においては、主面外装部2 aだけでなく、側面外装部2 bも、シートを張り付ける後述の工法（グリーンシート法）を用いて外装部を製造することができる。特に主面外装部2 aに対応するシートと側面外装部2 bに対応するシートとが連続したシートを用いて固体電池（特に外装部2）を製造することにより、固体電池（特に外装部2）の製造が著しく簡便になる。この場合、主面外装部2 aに含まれる酸化物セラミックスは通常、側面外装部2 bに含まれる酸化物セラミックスと同一の化学組成を有している。

[0060] 外装部2は、電池要素1の表面（特に主面および／または側面）と直接的に接している場合、当該表面と焼結体同士の一体焼結をなしていることが好ましい。すなわち外装部2は、電池要素1の表面（特に主面および／または側面）との焼結体同士の一体焼結体であることが好ましい。外装部2が、電池要素1の表面と焼結体同士の一体焼結をなしているとは、外装部2と電池要素1とは焼結により接合されているという意味である。詳しくは、外装部2と電池要素1とはいずれも焼結体でありながら、一体的に焼結されている。なお、外装部2と電池要素1との間において厳密に全部が一体化されていなければならないというわけではなく、一部分が一体化されていなくてもよい。外装部2と電池要素1とは全体として一体化されていけばよい。

[0061] （電池要素）

電池要素1は、外装部2により覆われる固体電池の本体部分であり、電池

構成単位を1つ以上備えている。電池構成単位は、電池機能を奏し得る最小の構成単位という意味であり、1組の電極層1a（詳しくは相互に対向する1つの正極層および1つの負極層）ならびに当該1組の電極層1aの間（すなわち正極層と負極層との間）に配置される1つの固体電解質層1bを含む。電池要素1は、電池構成単位を1つのみ有する単電池構造を有していてもよいし、または2つ以上の電池構成単位が、各電池構成単位を構成する各層の積層方向に沿って積層された複電池構造を有していてもよい。電極層は正極層および負極層を包含する。電池要素1は通常、一方の電極層と、他方の電極層から電流を外部に引き出すための外部電極との電氣的な非接触を確保するための絶縁部1cを有している。例えば、電池要素1は正極層と、負極層から電流を外部に引き出すための外部電極（すなわち負極側外部電極）との間に配置され、それらの電氣的な非接触を確保するための絶縁部1cを有している。また例えば、電池要素1は負極層と、正極層から電流を外部に引き出すための外部電極（すなわち正極側外部電極）との間に配置され、それらの電氣的な非接触を確保するための絶縁部1cを有している。電池要素は通常、図1に示すように、当該電池要素の最上層および最下層に固体電解質層1bを有している。

[0062] 絶縁部は、前記した特定の酸化物セラミックスを含んでもよいし、または含まなくてもよい。本実施態様においては、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、外装部および絶縁部の両方が特定の酸化物セラミックスを含むことが好ましい。

[0063] 絶縁部が前記した特定の酸化物セラミックスを含む場合、絶縁部の説明は、特記しない限り、「外装部」を「絶縁部」に読み替えて、外装部の前記説明を適用されてもよい。従って、絶縁部に含まれる当該酸化物セラミックは、前記した外装部に含まれる酸化物セラミックと同様の範囲内から選択されてもよい。絶縁部に含まれる特定の酸化セラミックおよび外装部に含まれる特定の酸化セラミックはそれぞれ独立して選択されてもよい。絶縁部に含まれる好ましい酸化物セラミックは、前記した外装部に含まれる好ましい酸化

物セラミックと同様の範囲内から選択されてもよい。

- [0064] 絶縁部は通常、正極層または負極層の厚みと同様の厚みを有する。絶縁部の厚みは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下である。絶縁部の厚みは、任意の100箇所における厚みについての平均厚みを用いている。
- [0065] 絶縁部の相対密度は通常、90%以上100%以下であり、好ましくは95%以上100%以下である。絶縁部の相対密度は、アルキメデス法を用いて測定してもよい。
- [0066] 絶縁部は絶縁性を有し、イオン伝導性も電子伝導性も有さない。例えば、絶縁部のイオン伝導性は通常、 $1 \times 10^{-7}\ \text{S}/\text{cm}$ 以下、特に $1 \times 10^{-10}\ \text{S}/\text{cm}$ 以下である。絶縁部のイオン導電性は通常、 $1 \times 10^{-18}\ \text{S}/\text{cm}$ 以上である。また例えば、絶縁部の電子伝導性は通常、 $1 \times 10^{-7}\ \text{S}/\text{cm}$ 以下、特に $1 \times 10^{-10}\ \text{S}/\text{cm}$ 以下である。絶縁部の電子伝導性は通常、 $1 \times 10^{-18}\ \text{S}/\text{cm}$ 以上である。
- [0067] 絶縁部の厚み方向の酸素透過性は例えば、 $10^{-1}\ \text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{気圧}$ 以下、特に $10^{-3}\ \text{cc}/\text{m}^2/\text{day}/\text{気圧}$ 以下であってよい。
絶縁部の厚み方向の H_2O 透過性は例えば、 $10^{-2}\ \text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下、特に $10^{-4}\ \text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 以下であってよい。 H_2O 透過性は、カップ法、キャリアガス法、着圧法、Ca腐食法によって 25°C で測定された値を用いている。
- [0068] 絶縁部が前記した特定の酸化物セラミックスを含まない場合、当該絶縁部は、固体電池の分野で公知のあらゆる酸化物セラミックスから構成されていてもよい。当該絶縁部は、例えば、外装部の説明で記載した「他の酸化物セラミックス」と同様の酸化物セラミックスから構成されること以外、上記絶縁部と同様であってよい。
- [0069] 絶縁部は、正極層と負極側外部電極との間に配置される絶縁部、および負極層と正極側外部電極との間に配置される絶縁部を含む。絶縁部は通常、層

形態または膜形態を有する。絶縁部は、2つの固体電解質層の間に配置され、かつ、当該2つの固体電解質層の各々の表面（特に主面の一部）と直接的に接していてもよいし、または別の層（または膜）を介して間接的に接していてもよい。本発明の効果をより十分に発揮する観点から、絶縁部は、2つの固体電解質層の間に配置され、かつ、当該2つの固体電解質層の各々の表面（特に主面の一部）と直接的に接していることが好ましい。

[0070] 絶縁部は、2つの固体電解質層の間に配置され、かつ、当該2つの固体電解質層の各々の表面（特に主面の一部）と直接的に接している場合、当該表面と焼結体同士の一体焼結をなしていることが好ましい。すなわち絶縁部は、当該2つの固体電解質層の各々の表面（特に主面の一部）との焼結体同士の一体焼結体であることが好ましい。絶縁部が、当該2つの固体電解質層の表面と焼結体同士の一体焼結をなしているとは、絶縁部と当該2つの固体電解質層とは焼結により接合されているという意味である。詳しくは、絶縁部と当該2つの固体電解質層とはいずれも焼結体でありながら、一体的に焼結されている。なお、絶縁部と当該2つの固体電解質層との間において厳密に全部が一体化されていなければならないというわけではなく、一部分が一体化されていなくてもよい。絶縁部と当該2つの固体電解質層とは全体として一体化されていけばよい。

[0071] 電池要素は通常、固体電解質（以下、第1固体電解質ということがある）を含む。電池要素に含まれる第1固体電解質は、いかなる結晶構造を有していてもよく、例えば、ガーネット型結晶構造、LISICON型結晶構造、ペロブスカイト型結晶構造、またはそれらの混相構造を有していてもよい。電池要素に含まれる第1固体電解質は、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、ガーネット型結晶構造、LISICON型結晶構造、またはそれらの混相構造を有していることが好ましく、より好ましくはガーネット型結晶構造を有している。外装部の酸化物セラミックスとの反応性は、ペロブスカイト型結晶構造を有する固体電解質、LISICON型結晶構造を有する固体電解質、およびガーネット型結晶構造を有する固

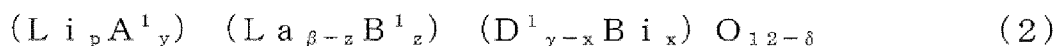
体電解質の順で高くなるが、このような固体電解質を電池要素が含有しても、外装部の酸化物セラミックスは当該固体電解質との反応をより十分に抑制できるためである。

[0072] 電池要素がこのような第1固体電解質を含む場合、当該第1固体電解質は、正極層、負極層および固体電解質層から選択される1種以上の層に含まれていればよい。低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、このような第1固体電解質は少なくとも固体電解質層に含まれていることが好ましい。

[0073] 固体電解質がガーネット型結晶構造を有するとは、当該固体電解質が単に「ガーネット型の結晶構造」を有することだけでなく、「ガーネット型類似の結晶構造」を有することも包含して意味するものとする。詳しくは、当該固体電解質は、X線回折において、固体電池の分野の当業者によりガーネット型またはガーネット型類似の結晶構造と認識され得る結晶構造を有する。より詳しくは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆるガーネット型の結晶構造回折パターン（ICDD Card No. 422259）に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示してもよいし、またはガーネット型類似の結晶構造として、いわゆるガーネット型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークとは、組成の差異に起因して入射角度（すなわちピーク位置または回折角度）および強度比（すなわちピーク強度または回折強度比）が異なる1つ以上の主要なピークを示してもよい。ガーネット型類似の結晶構造の代表的な回折パターンとして、例えば、ICDD Card No. 00-045-0109等が挙げられる。

[0074] ガーネット型結晶構造を有する固体電解質は、いかなる化学組成を有していてもよい。ガーネット型固体電解質は、例えば、下記一般式（2）で表される化学組成を有する。

[0075] [化2]



[0076] 式(2)中、A¹はガーネット型結晶構造中のL_iサイトを占める金属元素を指す。A¹は通常、Ga(ガリウム)、Al(アルミニウム)、Mg(マグネシウム)、Zn(亜鉛)およびSc(スカンジウム)からなる群から選択される1種類以上の元素である。A¹は、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくはGa(ガリウム)、およびAl(アルミニウム)からなる群から選択される1種類以上の元素、より好ましくはGaおよびAlの2種類の元素である。

[0077] 式(2)中、B¹はガーネット型結晶構造中のL_aサイトを占める金属元素を指す。B¹は通常、Ca(カルシウム)、Sr(ストロンチウム)、Ba(バリウム)、およびランタノイド元素からなる群から選択される1種類以上の元素である。ランタノイド元素として、例えば、Ce(セリウム)、Pr(プラセオジウム)、Nd(ネオジウム)、Pm(プロメチウム)、Sm(サマリウム)、Eu(ユウロピウム)、Gd(ガドリニウム)、Tb(テルビウム)、Dy(ジスプロシウム)、Ho(ホルミニウム)、Er(エルビウム)、Tm(ツリウム)、Yb(イッテルビウム)、Lu(ルテチウム)が挙げられる。

[0078] 式(2)中、D¹はガーネット型結晶構造中の6配位サイトを占める金属元素を指す。ガーネット型結晶構造の6配位サイトは、例えば、ガーネット型結晶構造を有するLi₅La₃Nb₂O₁₂(ICDD CardNo.00-045-0109)におけるNbが占有するサイト、Li₇La₃Zr₂O₁₂(ICDD Card.No01-078-6708)におけるZrが占有するサイトである。D¹は、酸素と6配位をとることが可能な遷移元素および第12族~第15族に属する典型元素からなる群から選択される1種類以上の元素を示す。酸素と6配位をとることが可能な遷移元素として、例えば、Sc(スカンジウム)、Zr(ジルコニウム)、Ti(チタン)、Ta(タンタル)、Nb(ニオブ)、Hf(ハフニウム)、Mo(モリブデン)、W(タングステン)およびTe(テルル)が挙げられる。第12族~第15族に属する典型元素として、例えば、In(インジウム)、Ge(ゲルマニウム)、Sn(スズ)、Pb(鉛)、Sb(アンチモ

ン), Bi (ビスマス) が挙げられる。D¹は通常、Zr (ジルコニウム), Sn (スズ), Sb (アンチモン), Ti (チタン), Ta (タンタル), Nb (ニオブ), Hf (ハフニウム), Mo (モリブデン), W (タングステン) およびTe (テルル) からなる群から選択される1種類以上の元素であり、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくはZr (ジルコニウム), Ta (タンタル) およびNb (ニオブ) からなる群から選択される1種類以上の元素を含み、より好ましくはZr (ジルコニウム) およびTa (タンタル) を含む。

[0079] 式(2)中、 x は $0 \leq x \leq 1.00$ を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0 \leq x \leq 0.70$ 、より好ましくは $0 \leq x \leq 0.40$ 、さらに好ましくは $0 \leq x \leq 0.40$ 、特に好ましくは $0 \leq x \leq 0.20$ を満たす。

y は $0 \leq y \leq 0.50$ を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0 \leq y \leq 0.40$ 、より好ましくは $0 \leq y \leq 0.30$ 、さらに好ましくは $0 \leq y \leq 0.20$ を満たす。

β は $2.5 \leq \beta \leq 3.5$ を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $2.7 \leq \beta \leq 3.3$ 、より好ましくは $2.8 \leq \beta \leq 3.2$ であり、さらに好ましくは $2.9 \leq \beta \leq 3.1$ である。

z は $0 \leq z \leq 2.00$ を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0 \leq z \leq 1.00$ 、より好ましくは $0 \leq z \leq 0.50$ を満たし、さらに好ましくは0である。

γ は $1.5 \leq \gamma \leq 2.5$ を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $1.7 \leq \gamma \leq 2.3$ 、より好ましくは $1.8 \leq \gamma \leq 2.2$ を満たし、さらに好ましくは $1.9 \leq \gamma \leq 2.0$ である。

[0080] 式(2)中、 p は通常、 $6.0 \leq p \leq 7.0$ を満たし、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $6.2 \leq p \leq$

6. 8、より好ましくは6. $4 \leq p \leq 6.8$ を満たす。

aはA¹の平均価数である。A¹の平均価数は、A¹として、例えば、価数a⁺の元素Xがn₁個、価数b⁺の元素Yがn₂個、および価数c⁺の元素Zがn₃個で認められる場合、 $(n_1 \times a + n_2 \times b + n_3 \times c) / (n_1 + n_2 + n_3)$ で表される値のことである。

bはB¹の平均価数である。B¹の平均価数は、B¹として、例えば、価数a⁺の元素Xがn₁個、価数b⁺の元素Yがn₂個、および価数c⁺の元素Zがn₃個で認められる場合、上記したA¹の平均価数と同様の値のことである。

cはD¹の平均価数である。D¹の平均価数は、D¹として、例えば、価数a⁺の元素Xがn₁個、価数b⁺の元素Yがn₂個、および価数c⁺の元素Zがn₃個で認められる場合、上記したA¹の平均価数と同様の値のことである。

δは酸素欠損量を示し、0であってもよい。δは通常、 $0 \leq \delta < 1$ を満たしていればよい。酸素欠損量δは、最新の装置を用いても定量分析できないため、0であるものと考えられてもよい。

なお、本発明の酸化物セラミックスが有する化学組成における各元素のモル比は、例えば、式(2)中の各元素のモル比とは必ずしも一致せず、分析手法によっては、それよりもずれる傾向があるが、特性が変化するほどの組成ずれでなければ本発明の効果を奏する。

[0081] 本発明において酸化物セラミックスの化学組成は、ICP（誘導結合プラズマ法）を用いて求められた、セラミックス材料全体の組成であってもよい。ICP-AES（誘導結合プラズマ発光分光分析法）、LA-ICP-MS（レーザアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法）を用いて測定、算出してもよい。また、当該化学組成は、XPS分析を用いて測定、算出してもよいし、TEM-EDX（エネルギー分散型X線分光法）および／またはWDX（波長分散型X線分光法）を用いて求められてもよい。さらに、当該化学組成は、任意の100個の焼結粒子各々の任意の100点の定量分析（

組成分析)を行い、それらの平均値を算出することで得てもよい。

[0082] 一般式(2)で表されるガーネット型固体電解質の具体例として、例えば、 $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{2}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.53}\text{La}_3\text{Zr}_{1.53}\text{Ta}_{0.4}\text{Bi}_{0.07}\text{O}_{12}$ が挙げられる。

[0083] 固体電解質が有するLISICON型結晶構造は、 β_1 構造、 β_{11} 型構造、 β_{11}' 型構造、 T_1 型構造、 T_{11} 型構造、 γ_{11} 型構造、および γ_0 型構造を包容する。すなわち、LISICON型固体電解質は β_1 構造、 β_{11} 型構造、 β_{11}' 型構造、 T_1 型構造、 T_{11} 型構造、 γ_{11} 型構造、 γ_0 型構造またはこれらの複合構造を有する1種以上の固体電解質を含んでもよい。固体電解質が有するLISICON型構造は、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、 γ_{11} 型構造であることが好ましい。

[0084] 固体電解質が γ_{11} 型構造を有するとは、当該固体電解質が γ_{11} 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により γ_{11} 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質が γ_{11} 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる $\gamma_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。 γ_{11} 型構造を有する化合物(すなわち固体電解質)は、例えば、文献「J. solid state chem」(A.R. West et. al, J. solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、ICDD Card No. 01-073-2850が挙げられる。

[0085] 固体電解質が β_1 型構造を有するとは、当該固体電解質が β_1 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により β_1 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質が β_1 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる $\beta_1-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。 β_1 型構造を有

する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、以下の表に記載のXRDデータ（面間隔d値と対応するミラー指数）を示す。

[0086] [表1]

d(Å)	Li ₃ VSiO ₄ β, 25°C	
	I	hkl
5.4	80	110
4.08	60	120
3.88	60	101
3.65	100	111, 021
3.14	20	200, 121
3.10	40	130
2.71	80	220
2.68	60	040
2.47	80	002
2.38	60	221
2.36	20	041

[0087] 固体電解質がβ₁₁型構造を有するとは、当該固体電解質がβ₁₁型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者によりβ₁₁型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質がβ₁₁型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆるβ₁₁-Li₃VO₄型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。β₁₁型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、ICDD Card No. 00-024-0675が挙げられる。

[0088] 固体電解質がβ₁₁'型構造を有するとは、当該固体電解質がβ₁₁'型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者によ

り β_{111} 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質が β_{111} 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる β_{111} - Li_3VO_4 型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。 β_{111} 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J. solid state chem」(A.R. West et. al, J. solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、以下の表に記載のXRDデータ（面間隔d値と対応するミラー指数）を示す。

[0089] [表2]

$\text{Li}_3\text{CoGeO}_4$		
$\beta_{111}, 25^\circ\text{C}$		
d(A)	I	hkl
		010
4.17	80	110
3.96	80	101
3.70	10	011
3.20	20	200, 111
2.75	100	210
2.74	60	020
2.50	80	002
		120

[0090] 固体電解質が T_1 型構造を有するとは、当該固体電解質が T_1 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により T_1 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質が T_1 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる T_1 - Li_3VO_4 型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。 T_1 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J. solid state chem」(A.R. West et. al, J. solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、ICDD Card No. 00-024-0

668が挙げられる。

[0091] 固体電解質が T_{11} 型構造を有するとは、当該固体電解質が T_{11} 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により T_{11} 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質が T_{11} 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる $T_{11}-Li_3VO_4$ 型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。 T_{11} 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、ICDD Card No. 00-024-0669が挙げられる。

[0092] 固体電解質が γ_0 型構造を有するとは、当該固体電解質が γ_0 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により γ_0 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質が γ_0 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる $\gamma_0-Li_3VO_4$ 型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。 γ_0 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、以下の表に記載のXRDデータ（面間隔d値と対応するミラー指数）を示す。

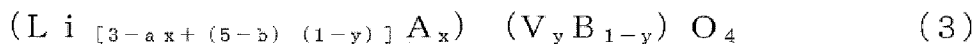
[0093]

[表3]

$d(\text{\AA})$	$\text{Li}_x\text{CoSiO}_4$ $70, 25^\circ\text{C}$	
	l	hkl
5.4	60	110, 020
4.08	80	120
3.92	60	101
3.69	20	111, 021
3.67	100	
3.16	20	121
3.10	60	200, 130, 210
2.90	20	031
2.71	100	220
2.68	60	040
2.65	20	131
2.64	20	
2.59	20	211
2.57	20	
2.51 _s	100	002

[0094] LISICON型結晶構造を有する固体電解質は、いかなる化学組成を有していてもよい。LISICON型固体電解質は、例えば、下記一般式(3)で表される化学組成を有する。

[0095] [化3]



[0096] 式(3)中、Aは、Na(ナトリウム)、K(カリウム)、Mg(マグネシウム)、Ca(カルシウム)、Al(アルミニウム)、Ga(ガリウム)、Zn(亜鉛)、Fe(鉄)、Cr(クロム)、およびCo(コバルト)からなる群から選択される1種類以上の元素である。

Bは、Zn(亜鉛)、Al(アルミニウム)、Ga(ガリウム)、Si(ケイ素)、Ge(ゲルマニウム)、Sn(錫)、P(リン)、As(ヒ素)、Ti(チタン)、Mo(モリブデン)、W(タングステン)、Fe(鉄)、Cr(クロム)、およびCo(コバルト)からなる群から選択される1種

類以上の元素であり、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から好ましくはS i（ケイ素）およびP（リン）からなる群から選択される1種類以上の元素であり、より好ましくはS i（ケイ素）またはP（リン）である。

xは、 $0 \leq x \leq 1$ 、0、特に $0 \leq x \leq 0.2$ の関係を有し、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から好ましくは $0 \leq x \leq 0.1$ の関係を有し、より好ましくは0である。

yは、 $0 \leq y \leq 1$ 、0の関係を有し、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性のさらなる向上の観点から、好ましくは $0 \leq y \leq 0.85$ の関係を有する。

aはAの平均価数である。Aの平均価数は、Aとして、例えば、価数a+の元素Xがn₁個、価数b+の元素Yがn₂個、および価数c+の元素Zがn₃個で認められる場合、 $(n_1 \times a + n_2 \times b + n_3 \times c) / (n_1 + n_2 + n_3)$ で表される値のことである。

bはBの平均価数である。Bの平均価数は、Bとして、例えば、価数a+の元素Xがn₁個、価数b+の元素Yがn₂個、および価数c+の元素Zがn₃個で認められる場合、上記したAの平均価数と同様の値のことである。

[0097] 一般式(3)で表されるL I S I C O N型固体電解質の具体例として、例えば、 $L i_{3.2} V_{0.8} S i_{0.2} O_4$ 、 $L i_{3.5} P_{0.5} S i_{0.5} O_4$ が挙げられる。

[0098] 固体電解質がペロブスカイト型結晶構造を有するとは、当該固体電解質が単に「ペロブスカイト型の結晶構造」を有することだけでなく、「ペロブスカイト型類似の結晶構造」を有することも包含して意味するものとする。詳しくは、当該固体電解質は、X線回折において、固体電池の分野の当業者によりペロブスカイト型またはペロブスカイト型類似の結晶構造と認識され得る結晶構造を有する。より詳しくは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆるペロブスカイト型の結晶構造回折パターン：I C D D C a r d N o. 00-046-0465に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示してもよいし、またはペロブスカ

イト型類似の結晶構造として、いわゆるペロブスカイト型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークとは、組成の差異に起因して入射角度（すなわちピーク位置または回折角度）および強度比（すなわちピーク強度または回折強度比）が異なる1つ以上の主要なピークを示してもよい。ペロブスカイト型類似の結晶構造の代表的な回折パターンとして、例えば、ICDD Card No. 00-046-0466等が挙げられる。

[0099] ペロブスカイト型結晶構造を有する固体電解質は、いかなる化学組成を有していてもよい。ペロブスカイト型固体電解質は、例えば、下記一般式（3）で表される化学組成を有する。

[0100] [化4]



で表される平均化学組成を有することが好ましい。

[0101] 式（4）中、 x は $0.09 < x < 0.167$ であることが好ましい。さらに、 $0.10 < x < 0.12$ であることがさらに好ましい。

[0102] 一般式（4）で表されるペロブスカイト型固体電解質の具体例として、例えば、 $\text{Li}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$ 、 $\text{Li}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{TiO}_3$ が挙げられる。

[0103] 固体電解質の化学組成は、当該固体電解質が含まれる層（例えば固体電解質層）の厚み方向における固体電解質の化学組成の平均値を意味する。固体電解質の化学組成は、固体電池を破断し、SEM-EDX（エネルギー分散型X線分光法）を用いて、当該層の厚み方向全体が収まる視野にてEDXによる組成分析を行うことで分析および測定可能である。

[0104] 固体電解質は、所定の金属原子を含有する原料化合物を用いること以外、前記した酸化物セラミックスと同様の方法により得ることができるし、または市販品として入手することもできる。

[0105] 電池要素1を構成する全ての層は、より長期的に電池の劣化を抑制する観点から、隣接する2つの層間で、焼結体同士の一体焼結をなしていてもよい。

。全ての層が、隣接する2つの層間で、焼結体同士の一体焼結をなしているとは、隣接する2つの層は焼結により接合されているという意味である。詳しくは、隣接する2つの層はいずれも焼結体でありながら、一体的に焼結されている。なお、隣接する2つの層間において厳密に全部が一体化されていなければならないというわけではなく、一部分が一体化されていなくてもよい。隣接する2つの層は全体として一体化されていればよい。例えば、正極層1 a、固体電解質層1 bおよび負極層1 aは所定の積層順序で一体焼結された構成を採っていてもよい。

[0106] ・正極層および負極層

正極層はいわゆる正極活物質層のことであり、正極集電層を付加的に有してもよい。正極層が正極集電層を有する場合、正極層は正極集電層の一方の側に設けられてもよいし、または両方の側に設けられてもよい。正極層は、正極活物質粒子を含む焼結体により構成されており、通常は正極活物質粒子、電子伝導性材料粒子および固体電解質層に含まれる固体電解質粒子を含む焼結体により構成されてもよい。正極層（特に正極活物質層）は前記した第1固体電解質を含んでもよい。

[0107] 負極層はいわゆる負極活物質層のことであり、負極集電層を付加的に有してもよい。負極層が負極集電層を有する場合、負極層は負極集電層の一方の側に設けられてもよいし、または両方の側に設けられてもよい。負極層は、負極活物質粒子を含む焼結体により構成されており、負極活物質粒子、電子伝導性材料粒子および固体電解質層に含まれる固体電解質粒子を含む焼結体により構成されてもよい。負極層（特に負極活物質層）は前記した第1固体電解質を含んでもよい。

[0108] 正極層に含まれる正極活物質および負極層に含まれる負極活物質は、固体電池において電子の受け渡しに関与する物質であり、固体電解質層を構成する固体電解質材料に含まれるイオンが正極と負極との間で移動（伝導）して電子の受け渡しが行われることで充放電がなされる。正極層および負極層は特にリチウムイオンを吸蔵放出可能な層であってもよい。つまり、本発明の

固体電池は、固体電解質層を介してリチウムイオンが正極と負極との間で移動して電池の充放電が行われる固体二次電池であってもよい。

[0109] 正極層に含まれる正極活物質としては、特に限定されず、例えば、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、リチウム含有層状酸化物、およびスピネル型構造を有するリチウム含有酸化物等から成る群から選択される少なくとも一種が挙げられる。ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の一例としては、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の一例としては、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiMnPO_4 等が挙げられる。リチウム含有層状酸化物の一例としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等が挙げられる。スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物の一例としては、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

[0110] 負極層に含まれる負極活物質としては、特に限定されず、例えば、Ti、Si、Sn、Cr、Fe、Nb、および、Moからなる群より選ばれる少なくとも一種の元素を含む酸化物、黒鉛-リチウム化合物、リチウム合金、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、およびスピネル型構造を有するリチウム含有酸化物、 $\beta\text{-Li}_3\text{VO}_4$ 型構造、 $\gamma\text{-Li}_3\text{VO}_4$ 型構造を有する酸化物等から成る群から選択される少なくとも一種が挙げられる。リチウム合金の一例としては、 Li-Al 等が挙げられる。ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の一例としては、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の一例としては、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物の一例としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。 $\beta\text{-Li}_3\text{VO}_4$ 型構造を有する負極活物質としては Li_3VO_4 等が挙げられる。 $\gamma\text{-Li}_3\text{VO}_4$ 型構造を有する酸化物としては $\text{Li}_{3.2}\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$ 等が挙げられる。

[0111] 正極層および負極層に含まれる電子伝導性材料としては、特に限定されず

、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、ニッケル等の金属材料；および炭素材料が挙げられる。特に、炭素は正極活物質、負極活物質および固体電解質材と反応し難く、固体電池の内部抵抗の低減に効果があるため好ましい。

[0112] 正極層および負極層に含まれる固体電解質材料は、例えば、後述の固体電解質層に含まれ得る固体電解質材料と同様の材料から選択されてよい。

[0113] 正極層および負極層はそれぞれ独立して焼成助剤を含んでよい。焼成助剤は、特に限定されるものではなく、例えば、リチウム酸化物、ナトリウム酸化物、カリウム酸化物、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化ビスマス、および酸化リンからなる群から選択される少なくとも1種であり得る。

[0114] 正極層および負極層の厚みは特に限定されず、例えば、それぞれ独立して、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下、特に $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0115] ・固体電解質層

固体電解質層1bは焼成助剤を含んでよい。固体電解質層に含まれる焼成助剤は、例えば、正極層および負極層に含まれ得る焼成助剤と同様の材料から選択されてよい。

[0116] 固体電解質層1bにおいて、断面視における当該固体電解質層の端部領域（例えば、固体電解質層において厚み方向で正極層と負極層とが対向しない部分）は前記した特定の酸化物セラミックを含んでいてもよい。「固体電解質層において厚み方向で正極層と負極層とが対向しない部分」は、固体電解質層において正極層または負極層と絶縁部とが対向する部分であってもよく、例えば、図1における「1b'」で示される部分であってもよい。

[0117] 固体電解質層の厚みは特に限定されず、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $15\ \mu\text{m}$ 以下、特に $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

[0118] (外部電極)

外部電極3は、電池要素1（特に電極層）で生じた電力（特に電流）を外部に引き出すための部材である。外部電極3は、正極層から電力（特に電流）を外部に引き出すための正極側外部電極および負極層から電力（特に電流

)を外部に引き出すための負極側外部電極を包含する。外部電極3は、一体焼成による固体電池の製造コストの低減および固体電池の内部抵抗の低減の観点から、焼結体の形態を有していてもよい。

[0119] 外部電極3が焼結体の形態を有する場合、例えば、電子伝導性材料粒子および焼成助剤を含む焼結体により構成されてもよい。外部電極3に含まれる電子伝導性材料は、例えば、正極層および負極層に含まれ得る電子伝導性材料と同様の材料から選択されてよい。外部電極3に含まれる焼成助剤は、例えば、正極層および負極層に含まれ得る焼成助剤と同様の材料から選択されてよい。

[0120] <第2実施態様>

本発明の第2実施態様に係る固体電池は、絶縁部のみに、前記した特定の酸化物セラミックスを含む。このように、絶縁部のみが前記した特定の酸化物セラミックスを含むことによっても、低温緻密化特性、耐湿性および耐反応性の向上効果を得ることができる。

[0121] 本実施態様の固体電池は、絶縁部が前記した特定の酸化物セラミックスを含み、かつ、外装部が前記した特定の酸化物セラミックスを含まないこと以外、第1実施態様の固体電池と同様である。

[0122] 本実施態様において、絶縁部は、第1実施態様における「絶縁部が前記した特定の酸化物セラミックスを含む場合」の絶縁部と同様である。

[0123] 本実施態様において、外装部は、固体電池の分野で公知のあらゆる酸化物セラミックスから構成されていてもよく、例えば、第1実施態様において外装部の説明で記載した「他の酸化物セラミックス」と同様の酸化物セラミックスから構成されてもよい。

[0124] [固体電池の製造方法]

本発明の固体電池の製造方法は、
未焼成積層体を形成する工程；および
未焼成積層体を焼成する工程
を含む。

[0125] (未焼成積層体の形成工程)

未焼成積層体は、スクリーン印刷法等の印刷法、グリーンシートを用いるグリーンシート法、浸漬法またはそれらの複合法により製造することができるが、これらの方法に限定されないことは明らかである。

[0126] 例えば、固体電解質層および主面外装部をグリーンシート法により製造する。得られた固体電解質層シートに対して、電極層（正極層および／または負極層）ならびに絶縁部を印刷法により形成する。電極層等が印刷された固体電解質層シートおよび主面外装部シートを所定の順序で積層した後、側面外装部を浸漬法により形成する。その後、外部電極を浸漬法により形成する。これらの結果、未焼成積層体が形成される。

[0127] (焼成工程)

未焼成積層体を焼成に付す。焼成は、酸素ガスを含む窒素ガス雰囲気中で、例えば500℃にて有機材料を除去した後、1000℃以下（例えば550℃以上1000℃以下）、好ましくは700℃以上900℃以下（特に750℃以上850℃以下）で加熱することで実施する。焼成時間は通常、1時間以上10時間以下（特に3時間以上7時間以下）であってもよい。

[0128] 上述のような本発明は、次の好適な態様を包含している。

<1> 外装部と絶縁部を有し、

前記外装部と前記絶縁部の少なくとも一方が、

Li（リチウム）；

Mg（マグネシウム）；

4族および5族の元素からなる群から選択される1種以上の元素（M）；

ならびに

Bi（ビスマス）

を含有する酸化物セラミックスを含む、固体電池。

<2> 前記酸化物セラミックスは以下のモル比率を有している、<1>に記載の固体電池。

$$0 < \text{Bi} / (\text{Mg} + \text{M}) \leq 0.100$$

<3> 前記酸化物セラミックスは以下のモル比率を有している、<1>または<2>に記載の固体電池。

$$0 < \text{Mg} / \text{M} \leq 9.8$$

<4> 前記酸化物セラミックスは以下のモル比率を有している、<1>~<3>のいずれかに記載の固体電池。

$$0 < \text{Li} / \text{M} \leq 5$$

<5> 前記酸化物セラミックスが岩塩型結晶構造、スピネル型結晶構造、層状岩塩型結晶構造またはこれらの混相構造を有している、<1>~<4>のいずれかに記載の固体電池。

<6> 前記元素 (M) は、Ti, Zr, Hf, TaおよびNbから選択される少なくとも1種である、<1>~<5>のいずれかに記載の固体電池。

<7> 前記酸化物セラミックスにおける主相は岩塩型結晶構造または層状岩塩型結晶構造のみを有している、<1>~<6>のいずれかに記載の固体電池。

<8> 前記酸化物セラミックスにおける主相は岩塩型結晶構造または層状岩塩型結晶構造のみを有し、

前記元素 (M) は、Ti, TaおよびNbから選択される少なくとも1種であるか、または、ZrおよびTaの2種であり、

前記酸化物セラミックスは以下のモル比率を有している、<1>~<7>のいずれかに記載の固体電池。

$$0.004 \leq \text{Bi} / (\text{Mg} + \text{M}) \leq 0.060$$

<9> 前記酸化物セラミックスは粒界を有し、

前記粒界は前記Biに加えて、前記Mgおよび前記Mからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む、<1>~<8>のいずれかに記載の固体電池。

<10> 前記酸化物セラミックスは粒界を有し、

前記粒界は前記Biに加えて、前記Liを含む、<1>~<9>のいずれかに記載の固体電池。

<11> 前記酸化物セラミックスは粒界および該粒界に近い粒界近傍部を有し、

前記B iは前記粒界および／または前記粒界近傍部に濃化している、<1>~<10>のいずれかに記載の固体電池。

<12> 前記B iは前記酸化物セラミックスの少なくとも粒界に存在する、<1>~<11>のいずれかに記載の固体電池。

<13> 前記固体電池は、相互に対向する正極層および負極層ならびに前記正極層と前記負極層との間に配置される固体電解質層を含む電池構成単位1つ以上を備えた電池要素ならびに該電池要素で生じた電力を外部に引き出すための正極側および負極側外部電極をさらに有し、

前記外装部は前記電池要素の外側を覆う部材であり、

前記絶縁部は、前記正極層と前記負極側外部電極との間に配置される絶縁部、および前記負極層と前記正極側外部電極との間に配置される絶縁部を含む、<1>~<12>のいずれかに記載の固体電池。

<14> 前記正極層、前記負極層および前記固体電解質層から選択される1種以上の層は、ガーネット型固体電解質、L I S I C O N型固体電解質、およびペロブスカイト型固体電解質から選択される少なくとも1種の固体電解質を含む、<13>に記載の固体電池。

<15> 前記1種以上の層は、ガーネット型固体電解質、またはL I S I C O N型固体電解質を含む、<14>に記載の固体電池。

<16> 前記1種以上の層は、ガーネット型固体電解質を含む、<14>に記載の固体電池。

<17> 前記外装部および前記絶縁部は層形態を有する、<13>~<16>のいずれかに記載の固体電池。

<18> 前記外装部は、前記電池要素の表面と直接的に接しており、

前記絶縁部は、2つの固体電解質層の間に配置され、かつ、該2つの固体電解質層の各々の表面と直接的に接している、<13>~<17>のいずれかに記載の固体電池。

<19> 前記外装部は、前記電池要素の表面と焼結体同士の一部焼結体であり、

前記絶縁部は、前記2つの固体電解質層の各々の表面と焼結体同士の一部焼結体である、<13>~<18>のいずれかに記載の固体電池。

[0129] 以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

実施例

[0130] [実験例1]

<実施例および比較例>

[外装基材（主相）の合成]

炭酸リチウム (Li_2CO_3)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化チタン (TiO_2)、酸化ニオブ (Nb_2O_5)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化タンタル (Ta_2O_5)、酸化ハフニウム (HfO_2)、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO) のを含む原料を、主相の組成が下記の表に示す組成となるように秤量した。次に、水を添加し、ポリエチレン製ポリポットに封入して、ポット架上で150rpm、16時間回転させ、原料を混合した。なお、Li源である炭酸リチウムは焼結時のLi欠損を考慮し、狙い組成に対し、5質量%過剰に仕込んだ。

次に、得られたスラリーを乾燥させた後に、1050℃で5時間仮焼成した。得られた仮焼成物にトルエン-アセトンの混合溶媒を添加し、遊星ボールミルにて12時間粉碎した後に、乾燥させ、各実施例または比較例に示す組成の外装基材（酸化物セラミックス）の粉末を得た。

Al_2O_3 は市販のものを使用した。高純度化学製、 α - Al_2O_3 、粒径約1 μm のもの、上記と同じ条件で粉碎、乾燥を行い試料粉末を得た。

[0131] [焼成助剤の合成]

水酸化リチウム-水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、酸化ビスマス Bi_2O_3 を含む原料を、複合酸化物の組成が下記の表に示す組成となるように秤量した。

次に、秤量した原料を、メノウ性乳鉢を用いて混合した。得られた混合粉を N_2 雰囲気中にて $600^\circ C$ で5時間仮焼成することで仮焼成粉を得た。

[0132] 〔焼結体の作製〕

外装基材粉末と、焼成助剤粉末とを、表に示す外装セラミックス化学組成となるように秤量し、乳鉢を用いて混合し、混合粉を得た。

得られた混合粉をブチラール樹脂、アルコール、バインダと混練することで、スラリーを製造した。スラリーを、ドクターブレード法を用いてPETフィルム上にシート成型し、シートを得た。作製したシートをシート厚みが $200\mu m$ になるまで積層後、シートを直径 $10cm$ の円盤状に切断し、 $400^\circ C$ の温度で焼成することにより、ブチラール樹脂を除去した後、表に示す温度で10時間焼成した。その後、冷却することで外装セラミックス単板を得た。

実施例1のみ、後述のMA法（水蒸気バリア性2）で用いる試料用に $15mm$ 四方の正方形に切断を行い、上記と同様の条件で焼成を行い、試料を作成した。

[0133] 〔面積空隙率の測定（低温緻密化特性）〕

得られた外装セラミックスの焼結体の断面をクロスセクションポリッシャー（CP）加工し、SEM観察にて磁器構造画像を取得した。その後、画像処理ソフト「A像君」を用いて、外装セラミックス単板の面積空隙率を算出した。

◎：面積空隙率 $<7\%$ （優良）；

○： $7\% \leq$ 面積空隙率 $<10\%$ （良）；

△： $10\% \leq$ 面積空隙率 $<20\%$ （合格：実用上問題なし）；

×： $20\% \leq$ 面積空隙率（不合格：実用上問題あり）。

[0134] 〔水蒸気バリア性1の評価（耐湿性）〕

日本工業規格JIS Z 0208-1976のカップ法により測定を行った。温度 $40^\circ C$ 、相対湿度 90% 、48時間の測定によって水蒸気透過量（WVTR）1を測定した。WVTR1の計算式は下記の通りであった。

WVTR1[g/m²/day]

=CaCl₂の増加分の重量[g]／試料面積[m²]／恒温恒湿槽中での保存時間[day]

判定基準

◎：WVTR1 < 1 × 10⁻¹ g / m² / day (測定下限値未満) (優良) ;

○：1 × 10⁻¹ g / m² / day ≤ WVTR1 < 2 × 10⁻¹ g / m² / day (良) ;

△：2 × 10⁻¹ g / m² / day ≤ WVTR1 < 1 g / m² / day (合格：実用上問題なし) ;

×：1 g / m² / day ≤ WVTR1 (不合格：実用上問題あり)。

[0135] [水蒸気バリア性2の評価(耐湿性)]

実施例1のみ、以下の方法により、水蒸気バリア性2を評価した。

ガス・水蒸気透過度測定装置(CELASIS MAT-002)を用いて、MA(Modified differential pressure method with an Attached support)法により水蒸気バリア性評価を行った。透過有効径が直径10mmとなるように試料を装置に設置し、試料の片方の上面から60℃85%の水蒸気を供給し、試料の反対側の検出機により、試料を透過した水分量を測定した。透過度が一定になるまで測定を行い、一定値となったところでWVTR2を測定した。

実施例1のWVTR2は3 × 10⁻⁴ g / m² / dayであった。

[0136] [低温緻密化特性および水蒸気バリア性1(耐湿性)の総合評価]

低温緻密化特性の評価結果および水蒸気バリア性1(耐湿性)の評価結果のうち、低い方の評価結果を総合評価の結果として用いた。

[0137] [電子伝導度評価]

得られた単板の両面にAu電極をスパッタした。最後に2035サイズのコインセルにセルを封入し、評価用セルとした。上記の作業はすべて露点-40℃以下のドライルームで行った。

25℃にて、両極に0.5V印加し、過渡電流を観測した。電圧印加を行ってから、30分後に流れた電流をリーク電流として読み取った。リーク電流から、下記の式を用いて電子伝導度を算出した。

$$\text{電子伝導度} = (I / V) \times (L / A)$$

(I : リーク電流、V : 印加電圧、L : 単板厚み、A : 電極面積)

結果として、比較例および実施例で用いたいずれの試料においても $1 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ 以下の電子伝導度を示し、絶縁性に優れていることを確認した。

[0138] [固体電解質との耐反応性評価]

「外装基材（主相）の合成」で得られた外装基材（酸化物セラミックス）を、ガーネット型固体電解質と混合し、タブレット状に成形後、 800°C 、5時間にて焼成した。焼成後、XRD測定にて結晶相を分析した。なお、比較例および実施例の各々で用いたガーネット型固体電解質の化学組成は $\text{Li}_{0.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ とした。

以下の基準で判断した。詳しくは、焼成後、各比較例または各実施例において作製したタブレットを、乳鉢を用いて粉砕し、粉末状にした。得られた粉末をフォルダーに詰め、 $\text{CuK}\alpha$ 線を用いて、スキャン速度： $4.0^\circ/\text{分}$ 、測角範囲： $10^\circ \sim 60^\circ$ の条件でXRD測定することによりタブレットに含まれていた結晶相を評価した。

◎：固体電解質および酸化物セラミックスの「分解なし」（優良）；

△：固体電解質または酸化物セラミックスの「一部分解あり」（合格：結晶相の残存）（実用上問題なし）；

×：固体電解質または酸化物セラミックスの「完全な分解」（不合格：実用上問題あり）。

[0139] 「分解なし」とは、焼成後のXRD測定において、焼成前の酸化物セラミックスおよび固体電解質に由来するピークの全てが明瞭に観測され、両者間での副反応が進行していないことを意味する。

「一部分解あり」とは、焼成後のXRD測定において、焼成前の酸化物セラミックスおよび固体電解質に由来するピークの全てが観測されるものの、第3相の異相が一部生成していることを意味する。

「完全な分解」とは、焼成後のXRD測定において、焼成前の酸化物セラ

ミックスおよび固体電解質に由来するピークのうち少なくとも一方の化合物のピークが観測されないことを意味する。

[0140] 耐反応性評価で用いた固体電解質の合成方法を以下に示す。

[0141] [ガーネット型固体電解質の合成]

水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)、水酸化ランタン ($\text{La}(\text{OH})_3$)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、酸化タンタル (Ta_2O_5) を含む原料を、固体電解質の組成が所定の組成となるように秤量した。次に、水を添加し、ポリエチレン製ポリポットに封入して、ポット架上で 150 rpm 、16時間回転させ、原料を混合した。なお、また、Li源である水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) は焼結時のLi欠損を考慮し、狙い組成に対し、3質量%過剰に仕込んだ。

次に、得られたスラリーを乾燥させた後に、 1000°C で5時間仮焼成し、所定の組成の固体電解質の粉末を得た。

[0142] [Biの存在]

後述するTEM-EDX観察および断面のSEM観察より、粒界および主相におけるBiの存在／不存在を確認し、Biは以下のいずれかの存在形態を有することを確認した。

- ・「粒界」：Biは酸化物セラミックスの粒界（第2相）のみに存在した；
- ・「主相」：Biは酸化物セラミックスの主相（第1相）のみに存在した；
- ・「両相」：Biは酸化物セラミックスの粒界（第2相）と主相（第1相）との両相に存在した；
- ・「不存在」：Biは酸化物セラミックスの粒界（第2相）と主相（第1相）とのいずれの相にも存在しなかった。

(TEM-EDX)

TEM装置：JEOL JEM-F200

EDXの検出器：EX-24390UBN5T

EDXシステム：Noran system 7

測定条件：100nm以下の厚みで剥片化した試料を用いて 加速電圧200kVでED

Xを行い、666nmの視野各にてMg $K\alpha$ のカウントが55万以上となる条件で測定した際にBiが検出されること。

[0143] 詳しくは、酸化物セラミックスの粒界（第2相）および主相（第1相）でのBiの存在／不存在は、TEM-EDX観察による、図7に示すような、EDXマッピング像（30万倍）におけるBi元素の存在分布に基づいて判断した。

その結果、例えば、粒界にBiの存在が確認できるとき、Biの存在を認定した。他方、当該Bi元素の存在分布において、粒界にBiの存在が確認できないとき、Biの不存在を認定した。

また例えば、当該Bi元素の存在分布において、主相にBiの存在が確認できるとき、Biの存在を認定した。他方、当該Bi元素の存在分布において、主相にBiの存在が確認できないとき、Biの不存在を認定した。

また例えば、当該Bi元素の存在分布において、粒界および主相のいずれの相にもBiの存在が確認できるとき、「両相」でのBiの存在を認定した。

また例えば、当該Bi元素の存在分布において、粒界および主相のいずれの相にもBiの存在が確認できないとき、Biの「不存在」を認定した。

[0144] [外装セラミックス単板の化学組成]

外装セラミックス単板のICP-AES分析を行い、外装セラミックス単板の平均化学組成を得た。

[0145] [Mgの含有量]

外装セラミックス単板のICP-AES分析により、Mgの含有量を平均値として求めた。

[0146] [外装セラミックス単板の結晶構造]

外装セラミックス単板において、主相（特に内部24）の結晶構造を以下の分析装置および分析条件で分析し、各結晶構造に帰属できるX線回折像が得られることを確認した。

・ X線回折装置

分析装置 ; ブルカー製 D2 PHASER ;

分析条件 ; Cu K α , 2 θ : 10-60° ステップ幅0.02° /sec の条件で測定

。

[0147]

[表4]

比較例	使用外装組成 (仕込み)	助剤	焼成 温度	外装セラミックス化学組成 $Li_{\alpha 1}A_{\alpha 2}Mg_{\beta}M_{\gamma}Bi_xO_{\delta}$						Mg 含有 量 (質量 %)	結晶 構造	評価			Biの 存在 **			
				Bi (Mg+M) 比	Li $\alpha 1$ (Li/M)	Mg β (Mg/M)	M γ	A $\alpha 2$	Bi x			δ *	面積 空隙 率 (%)	WVTR1 (g/m ² /day)		総合 評価	耐 反応 性 (1)	
比較 例 1	Li0.29Mg0.57Ti0.14O	なし	800°C	0	0.29 (2.1)	0.57 (4.1)	0.14	0.00	0.00	0.00	1.0	36	岩塩	45× ×	3×10 ³ ×	×	◎	不 存在
比較 例 2	Li0.50Mg0.25Ti0.25O	なし	800°C	0	0.50 (2.0)	0.25 (1.0)	0.25	0.00	0.00	0.00	1.0	16	岩塩	43× ×	5×10 ³ ×	×	◎	不 存在
比較 例 3	Li0.65Mg0.03Ti0.32O	なし	800°C	0	0.65 (2.0)	0.03 (0.1)	0.32	0.00	0.00	0.00	1.0	2	層状 岩塩	45× ×	6×10 ³ ×	×	◎	不 存在
比較 例 4	Li0.47Mg0.26Ti0.26O	なし	800°C	0	0.47 (1.8)	0.26 (1.0)	0.26	0.00	0.00	0.00	1.0	17	π ⁺ 紗 +岩塩	48× ×	2×10 ³ ×	×	◎	不 存在
比較 例 5	Li0.29Mg0.57Ti0.14O	Li3BO3	800°C	0	0.29 (2.1)	0.57 (4.1)	0.14	0.00	0.00	0.00	1.0	36	岩塩	40× ×	1×10 ³ ×	×	◎	不 存在
比較 例 6	Al2O3	LiBiO2	800°C	・	・	・	・	0.66	0.005	1.0	0	0	γ ⁺ β ⁺ A	52× ×	8×10 ³ ×	×	×	第 2 相
実施 例 1	Li0.29Mg0.57Ti0.14O	LiBiO2	800°C	0.007	0.29 (2.1)	0.57 (4.1)	0.14	0.00	0.00	0.005	1.0	35	岩塩	2◎	<1×10 ⁻¹ ◎	◎	◎	両相
実施 例 2	Li0.50Mg0.25Ti0.25O	LiBiO2	800°C	0.007	0.50 (2.0)	0.25 (1.0)	0.25	0.00	0.00	0.004	1.0	16	岩塩	1◎	<1×10 ⁻¹ ◎	◎	◎	両相
実施 例 3	Li0.65Mg0.03Ti0.32O	LiBiO2	800°C	0.007	0.65 (2.0)	0.03 (0.1)	0.32	0.00	0.00	0.002	1.0	2	層状 岩塩	5◎	<1×10 ⁻¹ ◎	◎	◎	両相
実施 例 4	Li0.47Mg0.26Ti0.26O	LiBiO2	800°C	0.007	0.48 (1.8)	0.26 (1.0)	0.26	0.00	0.00	0.004	1.0	16	π ⁺ 紗 +岩塩	10△	2×10 ⁻¹ △	△	◎	両相
実施 例 5	Li0.29Mg0.57Ti0.14O	Li3BiO3	800°C	0.007	0.30 (2.1)	0.57 (4.1)	0.14	0.00	0.00	0.005	1.0	35	岩塩	4◎	<1×10 ⁻¹ ◎	◎	◎	両相

(1) ガーネット型固体電解質との反応性。* : δは計算値である。** : 第1相、第2相またはそれらの両相。
総合評価＝低温緻密化特性および水蒸気バリア性1 (耐湿性) の総合評価

[0148] [Bi 添加の影響]

比較例 1～4 および実施例 1～4 の比較から、外装基材（酸化物セラミックス）のみで、電極－電解質間の副反応が抑制できる 800℃で焼成した場合、面積空隙率が非常に大きくなり、緻密化が進行しないことがわかった。結果として、WVTR が非常に大きくなり、外装材料の重要特性である水分のバリア性が著しく低くなることがわかった。これは、外装中の空隙を通じて水分が透過したためだと考えられる。一方で、外装材料が Bi を含有することで、同じ焼成温度でも、面積空隙率が大幅に低下し、著しく緻密化が促進されることがわかった。水分透過量も大幅に低下し、水分のバリア性が著しく改善することがわかった。また、外装の結晶構造が岩塩、層状岩塩、スピネル構造またはこれらの混相構造を有する材料において、本助剤の添加が有効であることがわかった。また、MA法により実施例 1 試料の WVTR 2 を測定したところ、 3×10^{-4} (g/m²/day) であり、優れた水蒸気バリア性を有することが分かった。

[0149] 比較例 6 より、使用外装組成に Al₂O₃ を用いた場合では、Bi を含有しても緻密化は進行せず、WVTR 1 も非常に大きい値を示した。従って、本発明の効果は Li, Mg, M を含有する酸化物と Bi 含有酸化物との組み合わせ（すなわち、Li, Mg, M を含有する酸化物が Bi をさらに含有する実施態様）にて、発現することが分かる。また、Al₂O₃ はガーネット型固体電解質と焼成時に副反応が進行するものの、本実施態様の本材料はガーネット型固体電解質との副反応が進行しないことがわかり、固体電解質とともに用いられる外装材料として有望であることがわかる。

[0150] 比較例 1、比較例 5 および実施例 1 の比較から、焼成助剤として知られているホウ酸リチウム Li₃BO₃ を添加した場合は、緻密化が進行しにくいことがわかった。一方で、Bi の添加は緻密化に非常に有効に機能することがわかる。これは、外装基材の液相焼結の進行のしやすさが助剤の元素によって大きく変化するためだと考えられる。本結果から、本外装基材においては、Bi が低温で緻密化を促進させ、水分のバリア性を発現させるうえで重要な添加元素であることがわかった。

[0151] 実施例 1、実施例 5 の比較から、B i を添加する形態が異なっても、外装セラミックス中に B i が存在することによって高い水分のバリア性が発現することがわかる。

[0152]

[表5]

実施例	使用外装組成 (仕込み)	助剤	焼成 温度	外表セラミックス化学組成 $Li_{0.1}A_{\alpha 2}Mg_{\beta}M_{\gamma}Bi_{x}O_{\delta}$						Mg 含有 量 (質量 %)	結晶 構造	評価			Biの 存在 **		
				Bi (Mg+M) 比	Li $\alpha 1$ (Li/M)	Mg β (Mg/M)	M γ	A $\alpha 2$	Bi x			δ *	面積 空隙 率 (%)	WVTR1 (g/m ² /day)		総合 評価	耐 反 応 性 (1)
実施例 6	Li0.29Mg0.57Ti0.14O	LiBiO2	800°C	0.002	0.29 (2.1)	0.57 (4.1)	0.14	0.00	0.001	1.0	36	岩塩	7○	<1×10 ⁻¹ ◎	○	◎	両相
実施例 7	Li0.29Mg0.57Ti0.14O	LiBiO2	800°C	0.014	0.30 (2.1)	0.57 (4.1)	0.14	0.00	0.010	1.0	34	岩塩	1◎	<1×10 ⁻¹ ◎	◎	◎	両相
実施例 8	Li0.29Mg0.57Ti0.14O	LiBiO2	800°C	0.030	0.31 (2.2)	0.57 (4.1)	0.14	0.00	0.021	1.0	32	岩塩	1◎	<1×10 ⁻¹ ◎	◎	◎	両相
実施例 9	Li0.29Mg0.57Zr0.14O	LiBiO2	800°C	0.007	0.29 (2.1)	0.57 (4.1)	0.14	0.00	0.005	1.0	35	岩塩	8○	<1×10 ⁻¹ ◎	○	◎	両相
実施例 10	Li0.38Mg0.50Nb0.13O	LiBiO2	800°C	0.007	0.38 (2.9)	0.50 (3.8)	0.13	0.00	0.004	1.0	28	岩塩	2◎	<1×10 ⁻¹ ◎	◎	◎	両相
実施例 11	Li0.33Mg0.53Zr0.07Ta0.07O	LiBiO2	800°C	0.007	0.34 (2.6)	0.53 (4.1)	0.13	0.00	0.005	1.0	26	岩塩	5◎	<1×10 ⁻¹ ◎	◎	◎	両相
実施例 12	Li0.31Al0.06Mg0.50Ti0.13O	LiBiO2	800°C	0.007	0.32 (2.5)	0.50 (3.8)	0.13	0.06	0.004	1.0	31	岩塩	4◎	<1×10 ⁻¹ ◎	◎	◎	両相
実施例 13	Li0.31Ga0.06Mg0.50Ti0.13O	LiBiO2	800°C	0.007	0.32 (2.5)	0.50 (3.8)	0.13	0.06	0.004	1.0	29	岩塩	6◎	<1×10 ⁻¹ ◎	◎	◎	両相
実施例 14	Li0.27Zn0.07Mg0.53Ti0.13O	LiBiO2	800°C	0.007	0.27 (2.1)	0.53 (4.1)	0.13	0.07	0.005	1.0	30	岩塩	6◎	<1×10 ⁻¹ ◎	◎	◎	両相

(1) ガーネット型固体電解質との反応性。* : δ は計算値である。** : 第1相、第2相またはそれらの両相。
総合評価 = 低温緻密化特性および水蒸気バリア性1 (耐湿性) の総合評価

[0153] [B i 添加量の影響]

実施例 6～8 から、幅広い B i の添加量にて、外装材料の緻密化が促進されることがわかる。

[0154] [M の元素の種類の影響]

実施例 9～11 から、外装基材の M として、T i 以外の元素を用いた場合でも、本発明の効果を得られることがわかる。

[0155] [A の元素の種類の影響]

また、実施例 12～14 より、外装基材に L i、M g、M 以外の構成元素 A が含まれる場合でも、本発明の効果が得られることがわかる。

[0156] [表面の S E M 観察]

実施例 1 で得られた焼結体（外装セラミックス単板）表面の S E M 写真を図 4（1 万倍）に示す。

比較例 1 で得られた焼結体（外装セラミックス単板）表面の S E M 写真を図 5（1 万倍）に示す。

これらの写真の比較より、外装基材（酸化物セラミックス）粒子は、B i の存在により、粒子成長しながら、緻密化することがわかる。

[0157] [T E M－E D X 観察]

実施例 1 で得られた焼結体（外装セラミックス単板）の T E M－E D X 観察を行った。実施例 1 で得られた焼結体（外装セラミックス単板）の T E M 写真を図 6（30 万倍）に示す。図 6 に示す T E M 写真における B i 元素の存在分布を図 7 に示す。図 6 に示す T E M 写真の矢印部分における E D X 定量分析結果を図 8 に示す。

[0158] T E M－E D X 分析（特に図 7 および図 8）から、B i 成分は主として粒界に存在していることがわかった。詳しくは、B i は酸化物セラミックスの粒界（または粒界および粒界近傍部）に濃化していることがわかった。B i 成分が焼成時に液相を形成することで、液相焼結が進行し、低温での緻密化が進行したものと考えられる。

また、粒界成分には B i 以外に外装基材の構成元素（例えば、L i、M g

、ならびにTi等のM)も一部含まれている可能性があることがわかった。

表1から、粒界にBi成分が存在していても水分透過性に悪影響がないことがわかる。

[0159] [断面のSEM観察]

実施例2で得られた焼結体(外装セラミックス単板)断面のSEM写真を図9(2万倍)に示す。

材料の組成によっては、Biは、図9(および図7)に示すように、粒界12に第2相として存在しているだけでなく、外装基材(特に主相(第1相)11)に固溶する場合もある。これはBiが緻密化する過程で一部外装基材中に拡散した結果であると考えられる。どちらの場合でも十分な水分バリア性を得ることができる。なお、図9において、詳しくは、Biは主相(第1相)11に固溶するといっても、主相(第1相)における粒界(第2相)との近傍部分に固溶していることが明らかである。

[0160] また、実施例1~3および5~14と実施例4との比較より、以下の条件A1を満たせば、低温緻密化特性および耐湿性がより向上し、これらのいずれの特性の評価結果も「○」以上となることがわかった。このとき、耐湿性と固体電解質との耐反応性にも十分に優れている。

・条件A1: 酸化物セラミックスにおける主相は岩塩型結晶構造または層状岩塩型結晶構造のみを有している。

[0161] さらに、実施例1~3、5、7~8および10~14と実施例4、6および9との比較より、以下の条件A1を満たせば、低温緻密化特性および耐湿性がさらに向上し、これらのいずれの特性の評価結果も「◎」となることがわかった。このとき、耐湿性と固体電解質との耐反応性にも十分に優れている。

・条件B1: 酸化物セラミックスにおける主相は岩塩型結晶構造または層状岩塩型結晶構造のみを有している;

・条件B2: 元素(M)は、Ti, TaおよびNbから選択される少なくとも1種であるか、または、ZrおよびTaの2種である;

・条件B3：酸化物セラミックスは以下のモル比率を有している；

$$0.004 \leq B_i / (Mg + M) \leq 0.060$$

[0162] 表4～表5において、「外装セラミックス化学組成」は最終組成を示す。

表4～表5において、「使用外装組成」は使用される原料の仕込み比（モル比）を示す。

[0163] [実験例2]

実験例1では、製造された外装基材（酸化物セラミック）および外装セラミック単板を用いて、低温緻密化特性、耐湿性に十分に優れていることを示したが、これらの評価方法では、酸化物セラミック自体または当該酸化物セラミックを用いて製造された焼成体（単板）を対象として評価されている。このため、このような実験例1およびそれらの結果より、当該酸化物セラミックを絶縁部に用いる場合であっても、低温緻密化特性および耐湿性に十分に優れていることは明らかである。

[0164] 実験例1ではまた、製造された外装基材（酸化物セラミック）および外装セラミック単板を用いて、電子伝導度（絶縁性）および耐反応性（固体電解質との耐反応性）にも十分に優れていることを示したが、これらの評価方法では、酸化物セラミック自体または当該酸化物セラミックを用いて製造された焼成体（単板）を対象として評価されている。このため、このような実験例1およびそれらの結果より、当該酸化物セラミックを絶縁部に用いる場合であっても、電子伝導度（絶縁性）および耐反応性（固体電解質との耐反応性）に十分に優れていることは明らかである。

産業上の利用可能性

[0165] 本発明の固体電池は、電池使用または蓄電が想定される様々な分野に利用することができる。あくまでも例示にすぎないが、本発明の固体電池は、エレクトロニクス実装分野で用いることができる。本発明の一実施形態に係る固定電池はまた、モバイル機器などが使用される電気・情報・通信分野（例えば、携帯電話、スマートフォン、スマートウォッチ、ノートパソコンおよびデジタルカメラ、活動量計、アームコンピューター、電子ペーパー、ウェ

アラブルデバイス、RFIDタグ、カード型電子マネー、スマートウォッチなどの小型電子機などを含む電気・電子機器分野あるいはモバイル機器分野)、家庭・小型産業用途(例えば、電動工具、ゴルフカート、家庭用・介護用・産業用ロボットの分野)、大型産業用途(例えば、フォークリフト、エレベーター、湾港クレーンの分野)、交通システム分野(例えば、ハイブリッド車、電気自動車、バス、電車、電動アシスト自転車、電動二輪車などの分野)、電力システム用途(例えば、各種発電、ロードコンディショナー、スマートグリッド、一般家庭設置型蓄電システムなどの分野)、医療用途(イヤホン補聴器などの医療用機器分野)、医薬用途(服用管理システムなどの分野)、ならびに、IoT分野、宇宙・深海用途(例えば、宇宙探査機、潜水調査船などの分野)などに利用することができる。

符号の説明

- [0166] 1 : 電池要素
- 1 a : 電極層 (正極層および負極層)
- 1 b : 固体電解質層
- 1 c : 絶縁部
- 2 : 外装部
- 2 a : 主面外装部
- 2 b : 側面外装部
- 3 : 外部電極 (正極側外部電極および負極側外部電極)

請求の範囲

- [請求項1] 外装部と絶縁部を有し、
前記外装部と前記絶縁部の少なくとも一方が、
Li（リチウム）；
Mg（マグネシウム）；
4族および5族の元素からなる群から選択される1種以上の元素（
M）；ならびに
Bi（ビスマス）
を含有する酸化物セラミックスを含む、固体電池。
- [請求項2] 前記酸化物セラミックスは以下のモル比率を有している、請求項1
に記載の固体電池。
$$0 < \text{Bi} / (\text{Mg} + \text{M}) \leq 0.100$$
- [請求項3] 前記酸化物セラミックスは以下のモル比率を有している、請求項1
または2に記載の固体電池。
$$0 < \text{Mg} / \text{M} \leq 9.8$$
- [請求項4] 前記酸化物セラミックスは以下のモル比率を有している、請求項1
～3のいずれかに記載の固体電池。
$$0 < \text{Li} / \text{M} \leq 5$$
- [請求項5] 前記酸化物セラミックスが岩塩型結晶構造、スピネル型結晶構造、
層状岩塩型結晶構造またはこれらの混相構造を有している、請求項1
～4のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項6] 前記元素（M）は、Ti, Zr, Hf, TaおよびNbから選択さ
れる少なくとも1種である、請求項1～5のいずれかに記載の固体電
池。
- [請求項7] 前記酸化物セラミックスにおける主相は岩塩型結晶構造または層状
岩塩型結晶構造のみを有している、請求項1～6のいずれかに記載の
固体電池。
- [請求項8] 前記酸化物セラミックスにおける主相は岩塩型結晶構造または層状

岩塩型結晶構造のみを有し、

前記元素 (M) は、Ti, Ta および Nb から選択される少なくとも 1 種であるか、または、Zr および Ta の 2 種であり、

前記酸化物セラミックスは以下のモル比率を有している、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の固体電池。

$$0.004 \leq Bi / (Mg + M) \leq 0.060$$

[請求項9]

前記酸化物セラミックスは粒界を有し、

前記粒界は前記 Bi に加えて、前記 Mg および前記 M からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の固体電池。

[請求項10]

前記酸化物セラミックスは粒界を有し、

前記粒界は前記 Bi に加えて、前記 Li を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の固体電池。

[請求項11]

前記酸化物セラミックスは粒界および該粒界に近い粒界近傍部を有し、

前記 Bi は前記粒界および/または前記粒界近傍部に濃化している、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の固体電池。

[請求項12]

前記 Bi は前記酸化物セラミックスの少なくとも粒界に存在する、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の固体電池。

[請求項13]

前記固体電池は、相互に対向する正極層および負極層ならびに前記正極層と前記負極層との間に配置される固体電解質層を含む電池構成単位 1 つ以上を備えた電池要素ならびに該電池要素で生じた電力を外部に引き出すための正極側および負極側外部電極をさらに有し、

前記外装部は前記電池要素の外側を覆う部材であり、

前記絶縁部は、前記正極層と前記負極側外部電極との間に配置される絶縁部、および前記負極層と前記正極側外部電極との間に配置される絶縁部を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の固体電池。

[請求項14]

前記正極層、前記負極層および前記固体電解質層から選択される 1

種以上の層は、ガーネット型固体電解質、L I S I C O N型固体電解質、およびペロブスカイト型固体電解質から選択される少なくとも1種の固体電解質を含む、請求項13に記載の固体電池。

[請求項15] 前記1種以上の層は、ガーネット型固体電解質、またはL I S I C O N型固体電解質を含む、請求項14に記載の固体電池。

[請求項16] 前記1種以上の層は、ガーネット型固体電解質を含む、請求項14に記載の固体電池。

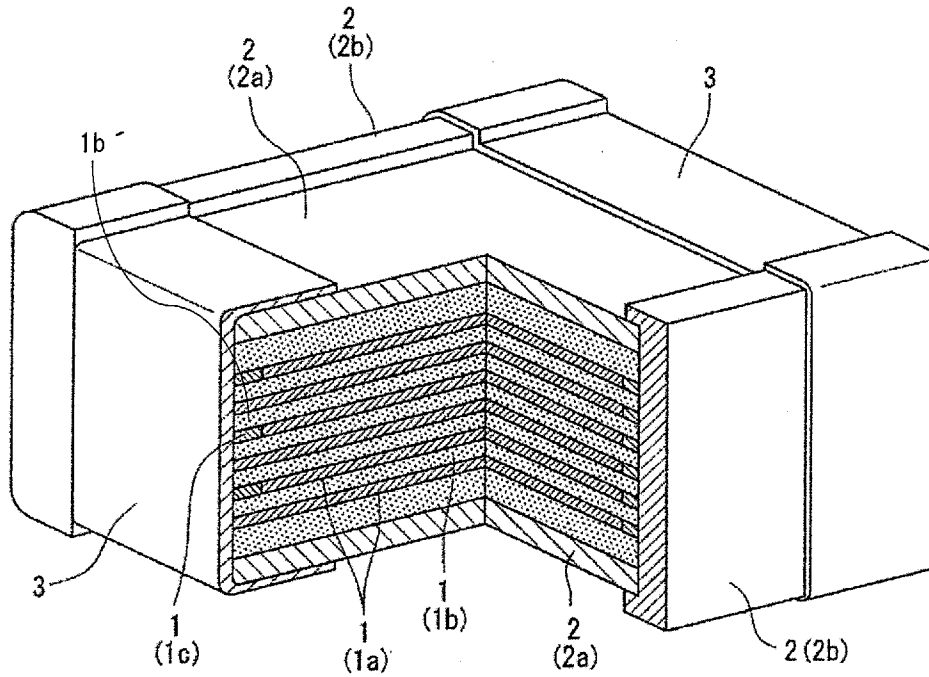
[請求項17] 前記外装部および前記絶縁部は層形態を有する、請求項13～16のいずれかに記載の固体電池。

[請求項18] 前記外装部は、前記電池要素の表面と直接的に接しており、
前記絶縁部は、2つの固体電解質層の間に配置され、かつ、該2つの固体電解質層の各々の表面と直接的に接している、請求項13～17のいずれかに記載の固体電池。

[請求項19] 前記外装部は、前記電池要素の表面と焼結体同士の一部焼結体であり、
前記絶縁部は、前記2つの固体電解質層の各々の表面と焼結体同士の一体焼結体である、請求項13～18のいずれかに記載の固体電池。

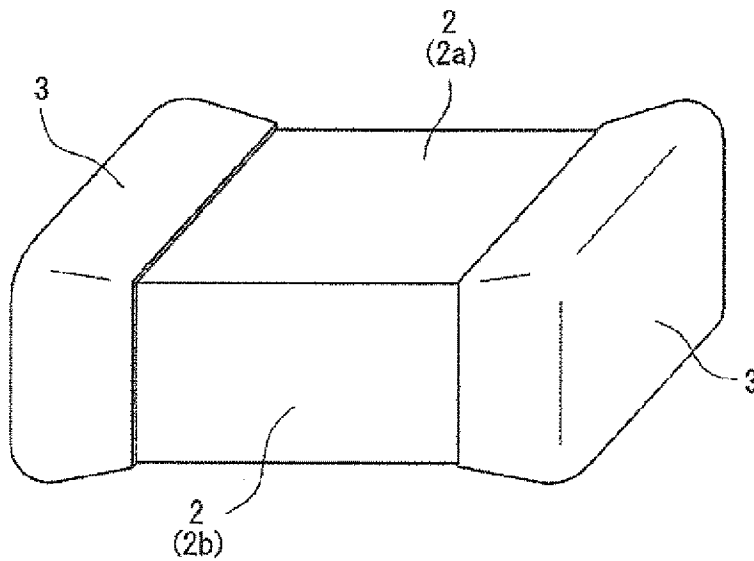
[図1]

図1



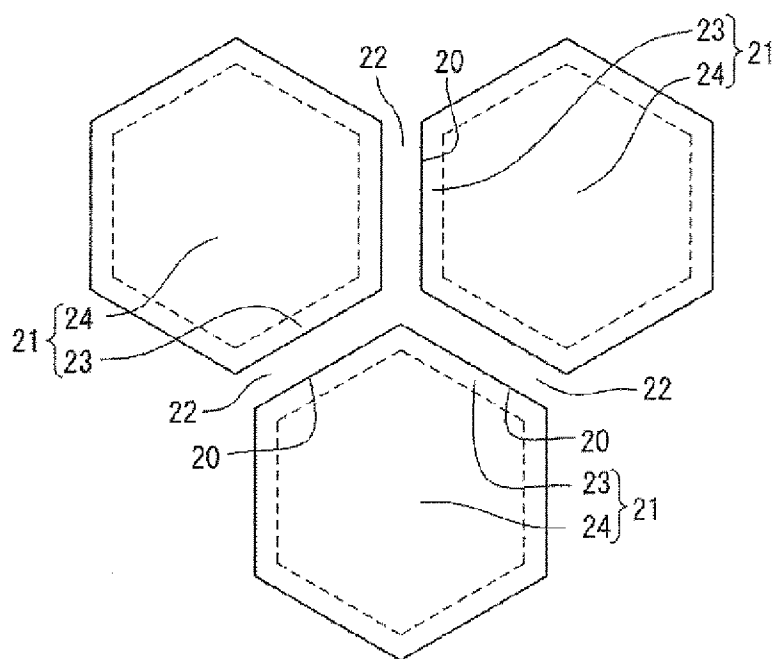
[図2]

図2



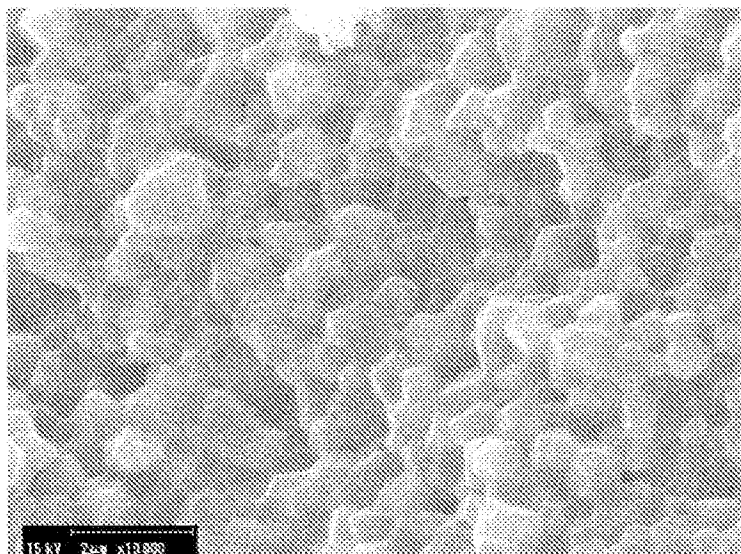
[図3]

図3



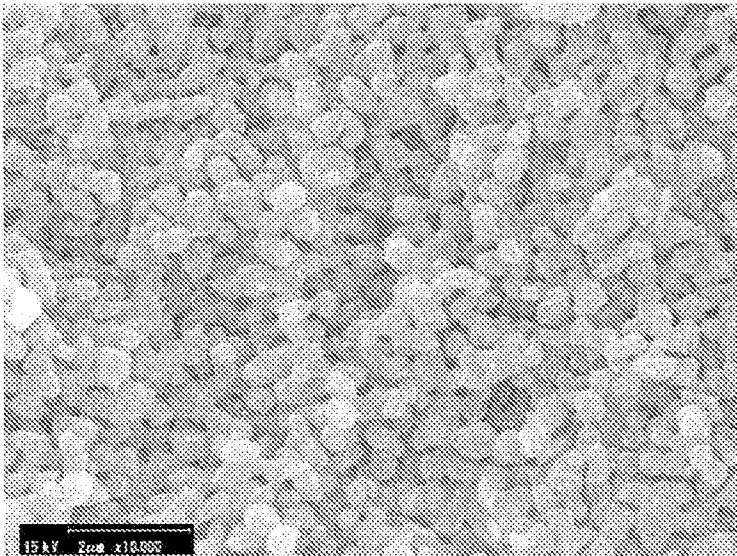
[図4]

図4



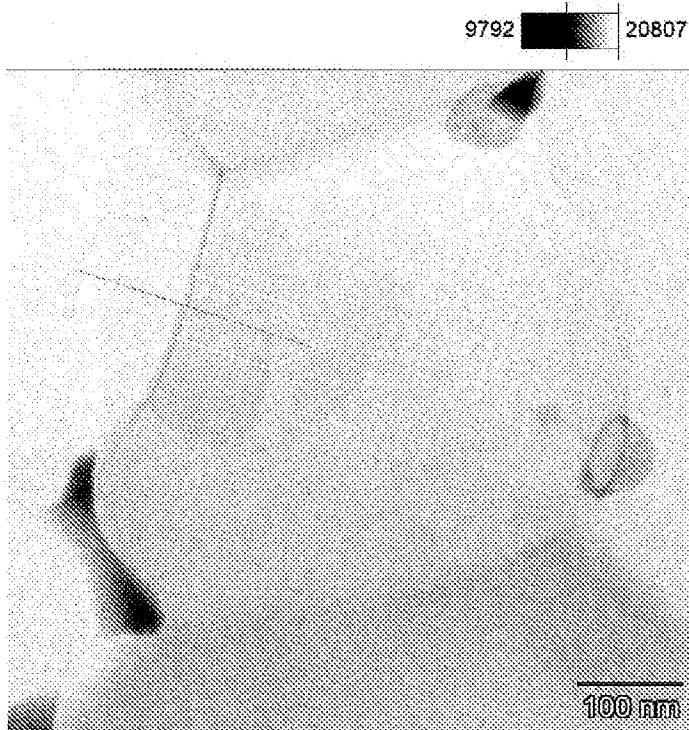
[図5]

図 5



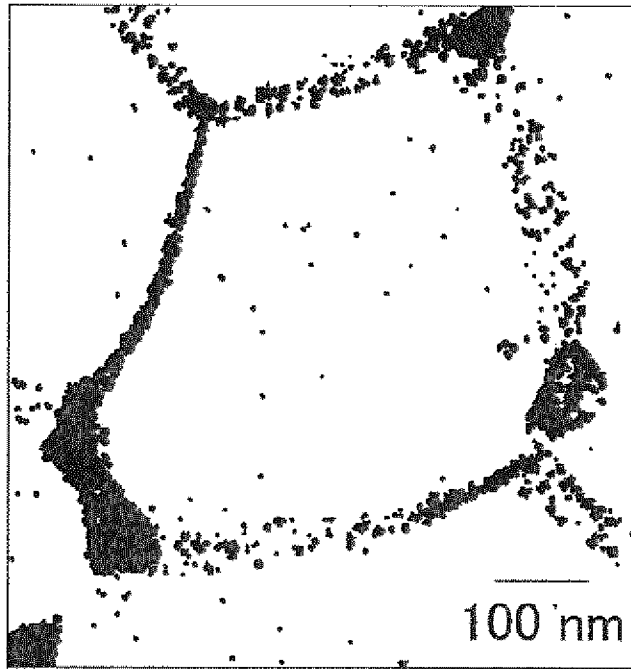
[図6]

図 6



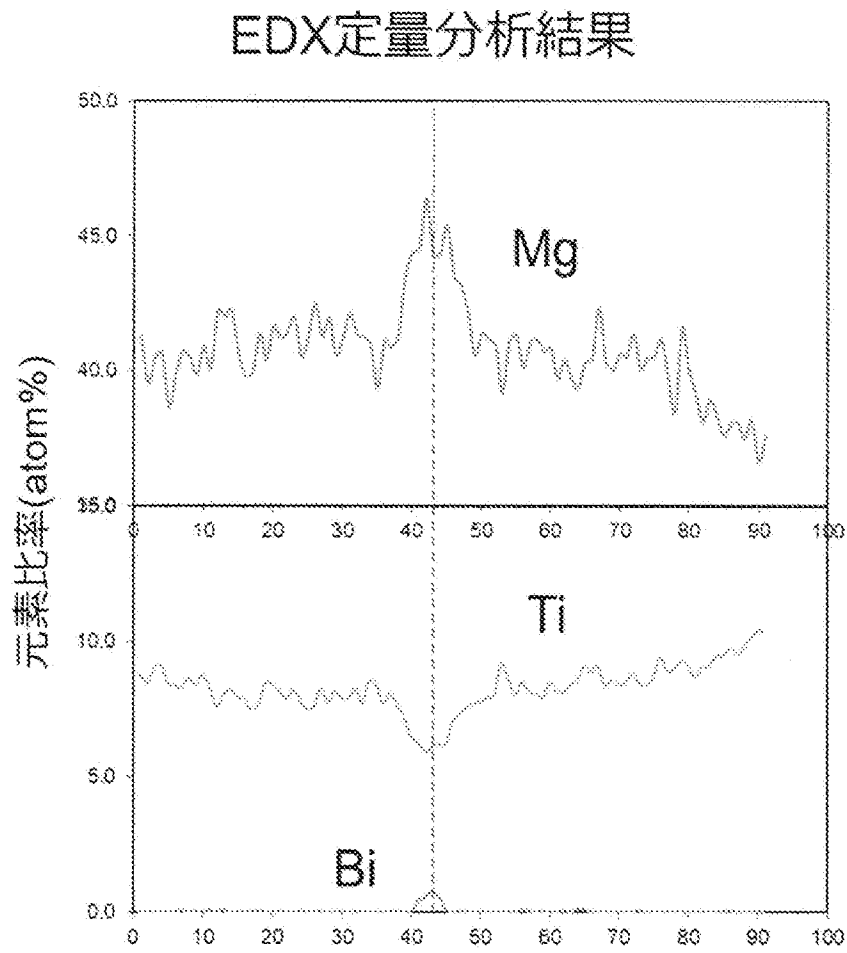
[図7]

図 7



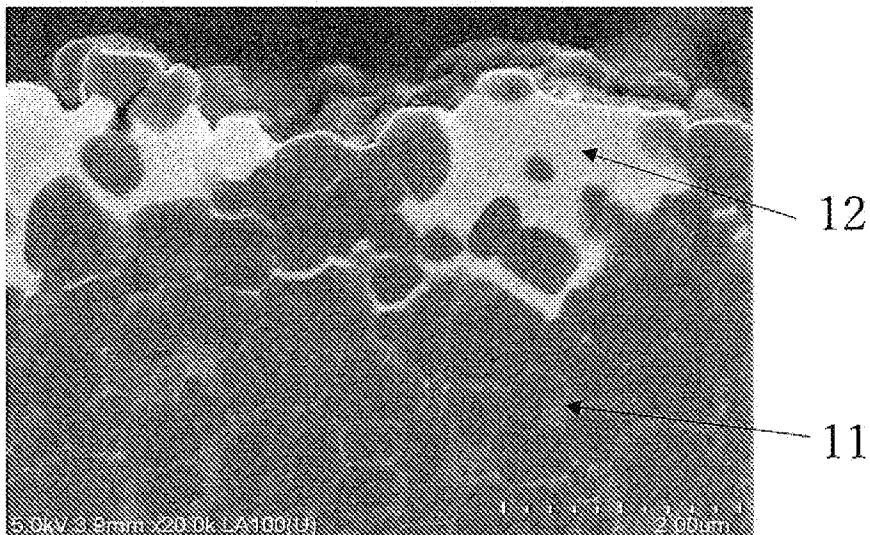
[図8]

図8



[図9]

図9



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/028628

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 50/117</i> (2021.01)i; <i>C01G 23/00</i> (2006.01)i; <i>C01G 29/00</i> (2006.01)i; <i>C04B 35/462</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i; <i>H01M 50/11</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/138</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/141</i> (2021.01)i FI: H01M50/117; C01G23/00 C; C01G29/00; C04B35/462; H01M10/052; H01M10/0562; H01M50/11; H01M50/138; H01M50/141		
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) H01M50/117; C01G23/00; C01G29/00; C04B35/462; H01M10/052; H01M10/0562; H01M50/11; H01M50/138; H01M50/141		
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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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.
A	JP 2017-088420 A (NGK SPARK PLUG CO., LTD.) 25 May 2017 (2017-05-25) paragraphs [0012], [0067]-[0068]	1-19
A	KR 10-2022-0137426 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 12 October 2022 (2022-10-12) paragraphs [0039]-[0048]	1-19
A	JP 2007-063076 A (TDK CORPORATION) 15 March 2007 (2007-03-15) paragraphs [0046], [0050]-[0051]	1-19
P, A	WO 2024/096101 A1 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) 10 May 2024 (2024-05-10)	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 08 October 2024		Date of mailing of the international search report 22 October 2024
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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/028628

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-088420 A	25 May 2017	(Family: none)	
KR 10-2022-0137426 A	12 October 2022	US 2022/0328809 A1 paragraphs [0040]-[0045] EP 4068426 A1	
JP 2007-063076 A	15 March 2007	(Family: none)	
WO 2024/096101 A1	10 May 2024	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 50/117(2021.01)i; C01G 23/00(2006.01)i; C01G 29/00(2006.01)i; C04B 35/462(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 50/11(2021.01)i; H01M 50/138(2021.01)i; H01M 50/141(2021.01)i FI: H01M50/117; C01G23/00 C; C01G29/00; C04B35/462; H01M10/052; H01M10/0562; H01M50/11; H01M50/138; H01M50/141		
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）） H01M50/117; C01G23/00; C01G29/00; C04B35/462; H01M10/052; H01M10/0562; H01M50/11; H01M50/138; H01M50/141 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 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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
A	JP 2017-088420 A（日本特殊陶業株式会社）25.05.2017（2017-05-25） [0012], [0067]-[0068]	1-19
A	KR 10-2022-0137426 A（SAMSUNG SDI CO., LTD.）12.10.2022（2022-10-12） [0039]-[0048]	1-19
A	JP 2007-063076 A（TDK株式会社）15.03.2007（2007-03-15） [0046], [0050]-[0051]	1-19
P, A	WO 2024/096101 A1（住友化学株式会社）10.05.2024（2024-05-10）	1-19
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的技术水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “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 08.10.2024	国際調査報告の発送日 22.10.2024	
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） 上野 文城 4X 1780 電話番号 03-3581-1101 内線 3877	

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/028628

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2017-088420 A	25.05.2017	(ファミリーなし)	
KR 10-2022-0137426 A	12.10.2022	US 2022/0328809 A1 [0040]-[0045] EP 4068426 A1	
JP 2007-063076 A	15.03.2007	(ファミリーなし)	
WO 2024/096101 A1	10.05.2024	(ファミリーなし)	