

(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10月3日(03.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/202358 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/047055

(22) 国際出願日: 2023年12月27日(27.12.2023)

(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 2023-055539 2023年3月30日(30.03.2023) 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 Kyoto (JP).

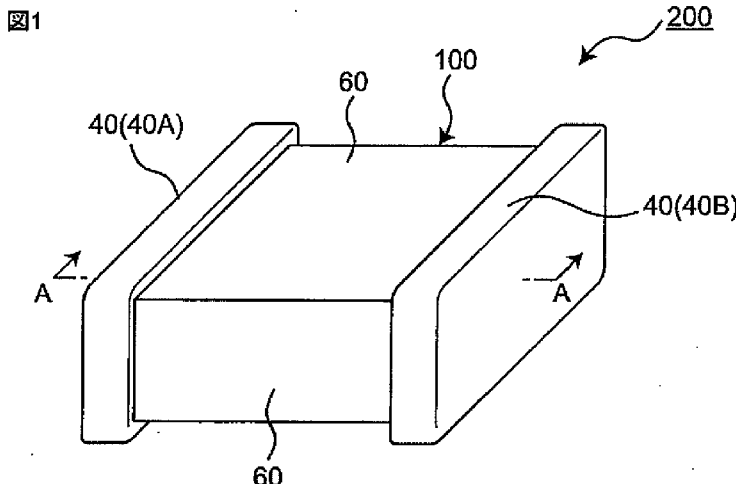
(72) 発明者: 本田 健斗(HONDA, Kento); 〒6178555
京都府長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1
号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 船
田 裕佑(FUNADA, Yusuke); 〒6178555 京都府
長岡京市東神足 1 丁目 10 番 1 号 株式
会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外(YAMAO, 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 Osaka (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,

(54) Title: SOLID STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電池



(57) Abstract: One embodiment of the present invention provides a solid state battery comprising a negative electrode layer containing an oxide glass-based solid electrolyte and a negative electrode active material that contains a Li composite oxide, wherein the content of the solid electrolyte in the negative electrode layer relative to the total amount of the solid electrolyte and the negative electrode active material is 20-60 mass%, and the ratio (B/A) of the actual density B of the negative electrode active material to the true density A of the negative electrode active material is 0.3-0.6.

(57) 要約: 本発明の一実施形態では、Li 複合酸化物を含む負極活物質と、酸化物ガラス系の固体電解質とを含む負極層を備え、前記負極層における前記負極活物質と前記固体電解質の合計量に対して前記固体電解質の含有率が 20 質量%以上 60 質量%以下であり、前記負極活物質の真密度 A に対する前記負極活物質の実密度 B の比率 (B/A) が 0.3 以上 0.6 以下である、固体電池が提供される。

[続葉有]



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))

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] 従前より、繰り返しの充放電が可能な二次電池が様々な用途に用いられている。例えば、二次電池は、スマートフォンおよびノートパソコン等の電子機器の電源として用いられたりする。

[0003] 二次電池においては、充放電に寄与するイオン移動のための媒体として液体の電解質が一般に使用されている。つまり、いわゆる電解液が二次電池に用いられている。しかしながら、そのような二次電池においては、電解液の漏出防止の点で安全性が一般に求められる。また、電解液に用いられる有機溶媒等は可燃性物質ゆえ、その点でも安全性が求められる。そこで、電解液に代えて、固体電解質を用いた固体電池について研究が進められている。

[0004] 固体電池は、正極層、負極層、および正極層と負極層の電極層間に介在する固体電解質を備える電池要素を有して成る。正極層は、正極活物質と固体電解質を含み、負極層は、負極活物質と固体電解質を含む。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2015-144061号公報

特許文献2：特開2019-77573号公報

特許文献3：特開2020-068188号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本願発明者は、従前の固体電池には改善可能な点があり、そのための対策をとる必要性があることを新たに見出した。

[0007] 具体的には、固体電池において、その構成要素である電極層、特に負極層

が、Li複合酸化物を含む負極活物質とガーネット型の酸化物系固体電解質との組合せからなる場合がある。しかしながら、ガーネット型の酸化物系固体電解質は負極活物質の粒子と緻密な界面を形成することが難しく、電極内の空隙率を下げにくい。これに起因して、負極内での活物質と固体電解質との間における界面抵抗が大きくなり、この界面をリチウムイオンが跨いで移動しにくくなり得る。その結果として、固体電池における体積エネルギー密度を高くすることができない虞がある。

[0008] 本発明は、かかる課題に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の目的は、活物質と固体電解質との間における界面抵抗の低減を図ることが可能な負極層を備える固体電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために、本発明の一実施形態では、

Li複合酸化物を含む負極活物質と、酸化物ガラス系の固体電解質とを含む負極層を備え、

前記負極層における前記負極活物質と前記固体電解質の合計量に対して前記固体電解質の含有率が20質量%以上60質量%以下であり、

前記負極活物質の真密度Aに対する前記負極活物質の実密度Bの比率(B/A)が0.3以上0.6以下である、固体電池が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明の一実施形態に係る固体電池によれば、活物質と固体電解質との間における界面抵抗の低減を図ることが可能な負極層を供することが可能である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る固体電池を模式的に示した外観斜視図である。

[図2]図2は、図1の固体電池のA-A断面を矢印方向で見たときの模式的断面図である。

発明を実施するための形態

- [0012] 以下、本発明の固体電池を詳細に説明する。必要に応じて図面を参照して説明を行うものの、図示する内容は、本発明の理解のために模式的かつ例示的に示したに過ぎず、外観や寸法比などは実物と異なり得る。
- [0013] 本明細書でいう「断面視」とは、固体電池の積層構造における積層方向に対して略垂直な方向から捉えた形態（端的に言えば、層の厚み方向に平行な面で切り取った場合の形態）に基づいている。また、本明細書で用いる「平面視」または「平面視形状」とは、かかる層の厚み方向（即ち、上記の積層方向）に沿って対象物を上側または下側からみた場合の見取図に基づいている。
- [0014] 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。
- [0015] 本発明でいう「固体電池」は、広義にはその構成要素が固体から成る電池を指し、狭義にはその構成要素（特に好ましくは全ての構成要素）が固体から成る全固体電池を指している。ある好適な態様では、本発明における固体電池は、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成体から成っている。「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」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、蓄電デバイスなども包含し得る。
- [0016] 本発明の特徴は、固体電池に含まれる正極層に関する。以下では、まず、固体電池の全体構造の把握のため、本発明の固体電池の基本的構成について説明する。ただし、ここで説明される固体電池の構成は、あくまでも発明の理解のための例示にすぎず、発明を限定するものではない。

[0017] [固体電池の基本的構成]

図1は、本発明の一実施形態に係る固体電池を模式的に示した外観斜視図である。図2は、図1の固体電池のA-A断面を矢印方向で見たときの模式的断面図である。固体電池は、正極・負極の電極層と固体電解質とを少なくとも有する。具体的には、図1および図2に示すように、固体電池200は、正極層10A、負極層10B、およびそれらの間に少なくとも介在する固体電解質20から成る電池構成単位を含んだ固体電池積層体100を含む。

[0018] 本発明に係る固体電池200は、正極層10A、負極層10B、およびそれらの間に介在する固体電解質層20から成る電池構成単位を積層方向Lに沿って少なくとも1つ備える固体電池積層体100；ならびに

固体電池積層体100の対向する側面にそれぞれ設けられた正極端子40Aおよび負極端子40Bを有して成る。

固体電池積層体100において、正極層10Aおよび負極層10Bは固体電解質層20を介して交互に積層されている。

[0019] 固体電池では、構成する各層が焼成によって形成されていてよく、正極層、負極層および固体電解質層などが焼成層を成していてもよい。好ましくは、正極層、負極層および固体電解質層は、それぞれが互いに一体焼成されており、固体電池積層体が一体焼成体を成していることが好ましい。

[0020] 正極層は、少なくとも正極活物質を含む電極層である。正極層は、更に固体電解質を含んでいてよい。ある好適な態様では、正極層は、正極活物質粒子と固体電解質粒子とを少なくとも含む焼成体から構成されている。一方、負極層は、少なくとも負極活物質を含む電極層である。負極層は、更に固体電解質を含んでいてよい。ある好適な態様では、負極層は、負極活物質粒子と固体電解質粒子とを少なくとも含む焼結体から構成されている。このような構成を有する正極層は「複合正極体」と称され、同様に負極層は「複合負極体」と称され得る。

[0021] 正極活物質および負極活物質は、固体電池において電子の受け渡しに関与する物質である。固体電解質を介してイオンが正極層と負極層との間で移動

(伝導)し、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の各電極層は特にリチウムイオンまたはナトリウムイオンを吸蔵放出可能な層であることが好ましい。つまり、固体電池は、固体電解質を介してリチウムイオンまたはナトリウムイオンが正極層と負極層との間で移動して電池の充放電が行われる全固体型二次電池であることが好ましい。

[0022] 正極層に含まれる正極活物質としては、例えば、リチウム含有層状酸化物、スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物等から選択することができるが挙げられる。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。

[0023] また、ナトリウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質としては、ナトリウム含有層状酸化物、スピネル型構造を有するナトリウム含有酸化物等から選択することができる。

[0024] 正極層および／または負極層は、導電性材料を含んでいてもよい。正極層および負極層に含まれる導電性材料として、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅およびニッケル等の金属材料、ならびに炭素などから成る少なくとも1種を挙げることができる。

[0025] さらに、正極層および／または負極層は、焼結助剤を含んでいてもよい。焼結助剤としては、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成る群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。

[0026] 正極層および負極層の厚みは特に限定されないが、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 $30\mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0027] (正極集電層／負極集電層)

電極層の必須要素ではないものの、正極層および負極層は、それぞれ正極集電層11Aおよび負極集電層11Bを備えていてもよい。正極集電層および負極集電層はそれぞれ箔の形態を有していてもよい。しかしながら、一体焼

成による電子伝導性向上、固体電池の製造コスト低減および／または固体電池の内部抵抗低減などの観点をより重視するならば、正極集電層および負極集電層はそれぞれ焼成体の形態を有していてもよい。

[0028] 正極集電層を構成する正極集電体および負極集電体を構成する負極集電体としては、導電率が大きい材料を用いることが好ましく、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、および／またはニッケルなどを用いてよい。正極集電体および負極集電体はそれぞれ、外部と電氣的に接続するための電気接続部を有してよく、端子と電氣的に接続可能に構成されていてよい。

[0029] なお、正極集電層および負極集電層が焼成体の形態を有する場合、それらは導電性材料および焼結助剤を含む焼成体により構成されてもよい。正極集電層および負極集電層に含まれる導電性材料は、例えば、正極層および負極層に含まれ得る導電性材料と同様の材料から選択されてよい。正極集電層および負極集電層に含まれる焼結助剤は、例えば、正極層・負極層に含まれ得る焼結助剤と同様の材料から選択されてよい。

[0030] (固体電解質)

固体電解質は、リチウムイオンまたはナトリウムイオンが伝導可能な材質である。この固体電解質は、正極層と負極層との間においてリチウムイオンが伝導可能な層を構成し得る。また、固体電解質は、正極層および負極層内にも含まれ得る。

[0031] 固体電解質層は、焼結助剤を含んでいてもよい。固体電解質層に含まれる焼結助剤は、例えば、正極層・負極層に含まれ得る焼結助剤と同様の材料から選択されてよい。

[0032] 固体電解質層の厚みは特に限定されない。正極層と負極層との間に位置する固体電解質層の厚みは、例えば1 μm 以上15 μm 以下、特に1 μm 以上5 μm 以下であってよい。

[0033] (電極分離部)

本発明の固体電池200は、電極分離部（「余白層」または「余白部」と

も称される) 30 (30A、30B) をさらに有してよい。

[0034] 電極分離部30A (正極分離部) は、正極層10Aの周囲に配置されることにより、かかる正極層10Aを負極端子40Bから離間させる。電極分離部30B (負極分離部) は、負極層10Bの周囲に配置されることにより、かかる負極層10Bを正極端子40Aから離間させる。特に限定されるものではないが、当該電極分離部30は、例えば固体電解質、絶縁材およびそれらの混合物等からなる群から選択される1種以上の材料から構成されてもよい。

[0035] 電極分離部30を構成し得る固体電解質は、固体電解質層を構成し得る固体電解質と同様の材料が使用可能である。

[0036] 電極分離部30を構成し得る絶縁材は、電気を通さない材質、すなわち非導電性材であってもよい。特に限定されるものではないが、当該絶縁材は、例えばガラス材、セラミック材等であってもよい。当該絶縁材として、例えばガラス材が選択されてよい。特に限定されるものではないが、ガラス材は、ソーダ石灰ガラス、カリガラス、ホウ酸塩系ガラス、ホウケイ酸塩系ガラス、ホウケイ酸バリウム系ガラス、ホウ酸亜塩系ガラス、ホウ酸バリウム系ガラス、ホウケイ酸ビスマス塩系ガラス、ホウ酸ビスマス亜鉛系ガラス、ビスマスケイ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、アルミノリン酸塩系ガラス、および、リン酸亜塩系ガラスからなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。また、特に限定されるものではないが、セラミック材は、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、窒化ホウ素 (BN)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、窒化アルミニウム (AlN)、炭化ケイ素 (SiC) およびチタン酸バリウム ($BaTiO_3$) からなる群より選択される少なくとも一種を挙げることができる。

[0037] (端子)

本発明の固体電池200には、一般に端子 (外部端子) 40 (40A、40B) が設けられている。特に、固体電池の側面に正負極の端子40A、40Bが設けられている。

0 Bが対を成すように設けられている。より具体的には、正極層10 Aと接続された正極側の端子40 Aと、負極層10 Bと接続された負極側の端子40 Bとが対を成すように設けられている。端子40 A、40 Bは、固体電池の少なくとも1つの側面を覆うように設けられ得るところから、「端面電極」とも称され得る。そのような端子40（40 A、40 B）は、導電率が大きい材料を用いることができる。端子40の材質としては、特に制限するわけではないが、銀、金、プラチナ、アルミニウム、銅、スズおよびニッケルから成る群から選択される少なくとも一種の導電性材料を挙げることができる。

[0038] 端子40（40 A、40 B）はさらに焼結助剤を含んでいてもよい。焼結助剤としては、正極層10 Aに含まれてもよい焼結助剤と同様の材料を挙げることができる。端子40（40 A、40 B）は、ある好適な態様では、導電性材料および焼結助剤を少なくとも含む焼結体から構成されている。

[0039] （外層材）

本発明の固体電池200は通常、外層材60をさらに有している。外層材60は、一般に固体電池の最外側に形成され得るものであり、電氣的、物理的および／または化学的に保護するためのものである。外層材60を構成する材料としては絶縁性、耐久性および／または耐湿性に優れ、環境的に安全であることが好ましい。例えば、ガラス、セラミックス、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂、およびそれらの混合物等を用いることができる。

[0040] 外層材を構成し得るガラスとしては、電極分離部を構成し得るガラス材と同様の材料が使用可能である。また、外層材を構成し得るセラミック材としては、電極分離部を構成し得るセラミック材と同様の材料が使用可能である。

[0041] [本発明の固体電池の特徴]

本願発明者は、固体電池の負極層において、活物質と固体電解質との間における界面抵抗の低減を図るための解決策について鋭意検討した。その結果、本願発明者は、負極層における負極活物質と固体電解質の特定の組合せ、

ならびに、特定範囲の負極活物質の密度および固体電解質の含有率に関する技術的特徴を有する本発明を新たに案出するに至った。

[0042] 具体的には、負極層が、Li複合酸化物を含む負極活物質と、酸化物ガラス系の固体電解質とを含み、その上で、上記負極層における負極活物質と固体電解質の合計量に対して固体電解質の含有率が20質量%以上60質量%以下であり、かつ負極活物質の真密度Aに対する負極活物質の実密度Bの比率(B/A)が0.3以上かつ0.6以下である点に、本発明は技術的特徴を有する。

[0043] なお、本明細書において「負極層における負極活物質と固体電解質」とは、最終的に得られる固体電池（完成品に相当）の負極層に形成され得る空隙以外の領域に位置する負極活物質と固体電解質を指す。

[0044] 上記の技術的特徴によれば、負極層に占める固体電解質の含有率が20質量%以上60質量%以下である場合、負極活物質の真密度Aに対して作製後の電池における負極活物質の実密度Bを所定比率（0.3以上かつ0.6以下）確保することができる。例えば、上記の負極活物質の真密度Aは 3.0 g/cm^3 以上 4.0 g/cm^3 以下であり、一例として 3.5 g/cm^3 であることができる。また、負極層に占める固体電解質の含有率が20質量%以上である場合、20質量%未満である場合と比べて、所定量の固体電解質が確保される。

[0045] 以上により、負極層における負極活物質と固体電解質との接触界面を緻密にすることができ、リチウムイオンの伝導パスを好適に形成することができる。すなわち、負極層における負極活物質と固体電解質との間における界面抵抗を低下させて、この界面をリチウムイオンが跨いで移動しやすくすることができる。その結果として、電池における内部抵抗を下げることができ、体積エネルギー密度の向上を図ることができる。

[0046] また、負極層に占める固体電解質の含有率が60質量%以下であると、60質量%を超える場合と比べて、負極活物質の真密度Aに対する負極活物質の実密度Bの比率(B/A)を0.3以上確保することができる。これによ

り、作製後の電池にて、負極層にて負極活物質が所定量占めるため、負極層における負極活物質の粒子間距離を好適な電子パスの形成可能な距離におさえることができる。

[0047] 以上によれば、所定の基準値以上（８５％以上）の充放電効率を達成可能な放電容量を確保可能となり、固体電池の電池特性の向上を好適に図ることを可能となる。

[0048] 本明細書でいう「負極活物質の真密度」とは所定種の負極活物質固有の密度を指し、本明細書でいう「固体電解質の真密度」とは所定種の固体電解質固有の密度を指す。負極活物質および固体電解質のそれぞれの真密度は、ヘリウムガスを用いた気相置換法により算出することができ、圧力と体積を変化させて測定物の体積を求め、その後重量を測ることで真密度を算出することができる。また、本明細書でいう「負極活物質の実密度」とは、作製後の固体電池の負極層における負極活物質の体積密度を指す。

[0049] また、電池作製後の負極活物質の実密度Bについては、負極活物質の真密度Aおよび固体電解質の真密度Cと、負極内の空隙率Eと、負極層における負極活物質の含有率Fおよび固体電解質の含有率Gとを用いて算出できる。算出する際の計算式は以下のとおり。

$$\text{負極活物質の体積配合率（V1）} = (100 - E) \times F / A / (F / A + G / C)$$

$$\text{成型後の負極活物質の実密度（B）} = (A \times V1) / 100$$

[0050] なお、電極内の空隙率については、得られた固体電池をイオンミリングすることで、平滑な断面を形成し、SEMを使用して５０００倍で観察することで算出することができ、この算出に際して、Image Jというソフトウェアを用いることができる。また、負極活物質の含有率Fおよび固体電解質の含有率Gも同様な方法で算出することができる。

[0051] なお、本発明では、上記の負極活物質と固体電解質の合計量に対して固体電解質の含有率が３０質量％以上５０質量％以下であることが好ましい。この場合、同含有率が２０質量％である場合と比べて、負極層にしめる固体電

解質の含有率が10質量%ふえることにより、負極層における負極活物質と固体電解質との接触界面をより緻密にすることができ、リチウムイオンの伝導パスをより好適に形成することができる。

[0052] 負極層に占める固体電解質の含有率が50質量%以下であると、同含有率が60質量%である場合と比べて、負極活物質量が10質量%ふえることにより、負極層における負極活物質の粒子間距離を、より好適に電子パスを形成可能な距離におさえることができる。以上によれば、所定の基準値以上（95%以上）の充放電効率を達成可能な放電容量を確保可能となり、固体電池の電池特性の向上をより好適に図ることを可能となる。

[0053] また、負極層に占める負極活物質と固体電解質の合計量に対して固体電解質の含有率が一律で所定量（例えば40質量%）である場合、負極活物質の真密度Aに対する固体電解質の真密度Cの比率（ C/A ）は0.55以上0.9以下であり得る。例えば、固体電解質の真密度Cは、 2.0 g/cm^3 以上 3.0 g/cm^3 以下、好ましくは 2.0 g/cm^3 以上 2.5 g/cm^3 以下であることができる。

[0054] 比率 C/A がこの範囲であれば、負極活物質の真密度Aに対して作製後の電池における負極活物質の実密度Bを所定比率（0.3以上かつ0.6以下）確保することができる。一方、比率 C/A がこの範囲外（具体的には、0.51）であれば、負極活物質の真密度Aに対して作製後の電池における負極活物質の実密度Bを所定比率（0.3以上かつ0.6以下）確保することができない。

[0055] 以上のことから、作製後の電池にて、負極層にて負極活物質（と固体電解質）が所定量確保されるため、負極層における負極活物質と固体電解質との接触界面を緻密にすることができ、リチウムイオンの伝導パスを好適に形成することができる。

[0056] 更に、上記の比率 C/A が0.6以上0.75以下である場合に、上記の比率 B/A が0.35以上かつ0.5以下となり得る。この場合、比率 C/A が0.6未満である場合と比べて、上記の比率 B/A を高くすることがで

きる。これにより、作製後の電池にて、負極層にて負極活物質（と固体電解質）がより好適に所定量確保されるため、負極層における負極活物質と固体電解質との接触界面をより緻密にすることができ、リチウムイオンの伝導パスをより好適に形成することができる。

[0057] 上記の負極活物質に含まれるLi複合酸化物としては、Liおよび遷移金属元素を含有する酸化物であることができ、一例として、Liと、チタン（Ti）、ケイ素（Si）、スズ（Sn）、クロム（Cr）、鉄（Fe）、ニオブ（Nb）およびモリブデン（Mo）から成る群より選ばれる少なくとも一種の金属元素を含む酸化物であることができる。例えば、上記の負極活物質に含まれるLi複合酸化物としては、LiおよびTiを含有する酸化物であることができる。LiおよびTiを含有する酸化物を用いた場合、充放電時の負極層の膨張収縮を抑えながら、高いエネルギー密度を得ることができる。

[0058] 負極層の上記の酸化物ガラス系固体電解質は、負極内の空隙率の低減に寄与し得る点で利点があり、例えば、ホウケイ酸リチウムガラスであることができる。ホウケイ酸リチウムガラスは、リチウム（Li）、ケイ素（Si）およびホウ素（B）を構成元素として少なくとも含む酸化物系ガラス材であり、例えば、 $50\text{Li}_4\text{SiO}_4 \cdot 50\text{Li}_3\text{BO}_3$ であることができる。ホウケイ酸リチウムガラスは、ガラス転移温度が低く、緻密な負極層を形成することができる点で有利であり得る。

[0059] また、上記の固体電解質は、ガラス系固体電解質としてのホウケイ酸リチウムガラスに加えて、他の公知の固体電池に用いられる固体電解質をさらに含んでいてもよい。このような固体電解質としては、例えば、結晶性固体電解質、ホウケイ酸リチウムガラスとは異なるガラス系固体電解質およびガラスセラミックス系固体電解質等のうちのいずれか1種類または2種類以上であってよい。結晶性固体電解質は、例えば酸化物系結晶材などである。酸化物系結晶材は、例えば、ナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物、ペロブスカイト構造を有する酸化物、ガーネット型またはガーネット型類似

構造を有する酸化物、酸化物ガラスセラミックス系リチウムイオン伝導体等が挙げられる。

[0060] ナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物としては、 $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_3$ ($1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ 、Mは、チタン (Ti)、ゲルマニウム (Ge)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga) およびジルコニウム (Zr) から成る群より選ばれた少なくとも一種) が挙げられる。ナシコン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、例えば、 $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。ペロブスカイト構造を有する酸化物の一例としては、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 等が挙げられる。ガーネット型またはガーネット型類似構造を有する酸化物の一例としては、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。結晶性固体電解質は、高分子材 (例えば、ポリエチレンオキシド (PEO) など) を含んでいてもよい。

[0061] ホウケイ酸リチウムガラス以外に採り得るガラス系固体電解質としては、 $30\text{Li}_2\text{S} \cdot 26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ および $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ などがある。

[0062] ガラスセラミックス系固体電解質は、例えば、酸化物系ガラスセラミックス材などである。酸化物系ガラスセラミックス材としては、例えば、リチウム、アルミニウムおよびチタンを構成元素に含むリン酸化合物 (LATP)、リチウム、アルミニウムおよびゲルマニウムを構成元素に含むリン酸化合物 (LAGP) を用いることができる。LATPは、例えば $\text{Li}_{1.07}\text{Al}_{0.69}\text{Ti}_{1.46}(\text{PO}_4)_3$ などである。また、LAGPは、例えば $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ などである。

[0063] 例えば、固体電解質は、ホウケイ酸リチウムガラスに加えて、イオン伝導度向上の観点から、ガーネット型またはガーネット型類似構造を有する酸化物をさらに含んでいてもよい。

[0064] [固体電池の製造方法]

本発明の固体電池は、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、またはそれらの複合法により製造することができる。以下、本発明の理解のために印刷法およびグリーンシート法を採用する場合について詳述するが、本発明は当該方法に限定されない。つまり、固体電池は、常套的な固体電池の製法に準じて作製してよい。また、以下の記載順序など経時的な事項は、あくまでも説明のための便宜上のものにすぎず、必ずしもそれに拘束されない。

[0065] (固体電池積層前駆体の形成工程)

本工程では、例えば、正極層用ペースト、負極層用ペースト、固体電解質層用ペースト、正極集電層用ペースト、負極集電層用ペースト、電極分離部用ペーストおよび外層材用ペースト等の数種類のペーストをインクとして用いる。つまり、ペーストを印刷法で塗布および乾燥することを通じて支持基体上に所定構造の固体電池積層前駆体を形成する。

[0066] 印刷に際しては、所定の厚みおよびパターン形状で印刷層を順次、積層することによって、所定の固体電池の構造に対応する固体電池積層前駆体を基体上に形成することができる。パターン形成方法の種類は、所定のパターンを形成可能な方法であれば、特に限定されないが、例えば、スクリーン印刷法およびグラビア印刷法などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。

[0067] ペーストは、正極活物質粒子、負極活物質粒子、導電性材料、固体電解質材料、集電層材料、絶縁材、および焼結助剤、ならびにその他の上記材料から成る群から適宜選択される各層の所定の構成材料と、有機材料を溶媒に溶解した有機ビヒクルとを湿式混合することによって作製することができる。

[0068] 正極層用ペーストは、例えば、正極活物質粒子、固体電解質材料、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。

[0069] 負極層用ペーストは、例えば、負極活物質粒子、固体電解質材料、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。

[0070] 固体電解質層用ペーストは、例えば、固体電解質材料、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。

- [0071] 正極集電層用ペーストは、導電性材料、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。
- [0072] 負極集電層用ペーストは、導電性材料、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。
- [0073] 電極分離部用ペーストは、例えば、固体電解質材料、絶縁材、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。
- [0074] 外層材用ペーストは、例えば、絶縁材、有機材料および溶媒、ならびに所望により焼結助剤を含む。
- [0075] ペーストに含まれる有機材料は特に限定されないが、ポリビニルアセタール樹脂、セルロース樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂およびポリビニルアルコール樹脂などから成る群から選択される少なくとも1種の高分子材料を用いることができる。
- [0076] 溶媒の種類は、特に限定されないが、例えば、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、トルエン、テルピネオールおよびN-メチルピロリドン等の有機溶媒のうちのいずれか1種類または2種類以上である。
- [0077] 湿式混合ではメディアを用いることができ、具体的には、ボールミル法またはビスコミル法等を用いることができる。一方、メディアを用いない湿式混合方法を用いてもよく、サンドミル法、高圧ホモジナイザー法またはニーダー分散法等を用いることができる。
- [0078] 支持基体は、各ペースト層を支持可能な支持体であれば、特に限定されないが、例えば、一面に離型処理が施された離型フィルムなどである。具体的には、ポリエチレンテレフタレート等の高分子材料から成る基体を用いることができる。ペースト層を基体上に保持したまま焼成工程に供する場合には、基体は焼成温度に対して耐熱性を呈するものを使用してよい。
- [0079] 別法として、各ペーストから各グリーンシートを形成し、得られたグリーンシートを積層して固体電池積層前駆体を作製することもできる。
- [0080] 詳しくは、各ペーストを塗布した支持基体を、30℃以上90℃以下に加熱したホットプレート上で乾燥させることで、各支持基体（例えばPETフ

ィルム)上に所定の形状、厚みを有する正極層グリーンシート、負極層グリーンシート、固体電解質層グリーンシート、正極集電層グリーンシート、負極集電層グリーンシート、電極分離部グリーンシートおよび／または外層材グリーンシート等をそれぞれ形成する。

[0081] 次に、各グリーンシートを基体から剥離する。剥離後、積層方向に沿って、各構成要素のグリーンシートを順に積層することで固体電池積層前駆体を形成する。積層後、電極グリーンシートの側部領域にスクリーン印刷により固体電解質層、絶縁層および／または保護層等を供してもよい。

[0082] (焼成工程)

焼成工程では、固体電池積層前駆体を焼成に付す。あくまでも例示にすぎないが、焼成は、酸素ガスを含む窒素ガス雰囲気中または大気中で、例えば200℃以上にて加熱することにより有機材料を除去した後、窒素ガス雰囲気中または大気中で例えば300℃以上500℃以下で加熱することで実施する。焼成は、積層方向(場合によっては積層方向および当該積層方向に対する垂直方向)で固体電池積層前駆体を20～100MPaにて加圧しながら行うことができる。

[0083] そのような焼成を経ることによって、固体電池積層体が形成され、最終的には所望の固体電池が得られることになる。

[0084] (正極端子および負極端子の形成工程)

例えば、導電性接着剤を用いて固体電池積層体に正極端子を接着させると共に、導電性接着剤を用いて固体電池積層体に負極端子を接着させる。これにより、正極端子および負極端子のそれぞれが固体電池積層体に取り付けられる。その結果として、最終的に所望の固体電池を得ることができる。

[0085] 以上、本発明の実施形態について説明してきたが、あくまでも典型例を例示したに過ぎない。従って、本発明はこれに限定されず、本発明の要旨を変更しない範囲において種々の態様が考えられることを当業者は容易に理解されよう。

実施例

[0086] 以下、実施例について説明する。

[0087] <実施例 1>

(固体電解質層用グリーンシートの作製工程)

まず、固体電解質としてのハロゲン含有ホウケイ酸リチウムガラス ($60\text{Li}_2\text{O}-10\text{SiO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3$ のうち O の 10% が Cl に置換されたもの) とアクリルバイндаとを、ホウケイ酸リチウムガラス : アクリルバイнда = 70 : 30 の質量比で混合した。実施例 1 で用いた固体電解質の真密度は $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ であった。

[0088] 次に、得られた混合物を溶媒としての酢酸ブチルに固形分が 30 質量%になるように混合したのち、これを直径 5 mm のジルコニアボールとともに、4 時間攪拌することにより、固体電解質層用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、 80°C で 20 分乾燥させることにより、固体電解質層前駆体として固体電解質層用グリーンシートを作製した。

[0089] (正極材層用グリーンシートの作製工程)

まず、コバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用意した。次いで、正極活物質としての LiCoO_2 と、固体電解質として上記の固体電解質層用グリーンシートに用いた固体電解質と、アクリルバイндаとを、 LiCoO_2 : 固体電解質 : バイнда = 70 : 20 : 10 の質量比で混合した。次に、得られた混合物をテルピネオールに固形分が 60 質量%になるように混合した。そして、得られた混合物を直径 5 mm のジルコニアボールとともに、1 時間攪拌することにより、正極材層用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、 80°C で 20 分乾燥させることにより、正極層前駆体としての正極材層用グリーンシートを作製した。

[0090] (負極材層用グリーンシートの作製工程)

まず、負極活物質として $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (メルク社製、品番 915939) と、固体電解質として上記の固体電解質層用グリーンシートに用いた固体電解質と、アクリルバイндаとを、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: 固体電解質 : バイнда = 72 : 18 : 10 の質量比で混合した。

用いた負極活物質の真密度は 3.5 g/cm^3 であった。

[0091] 次に、得られた混合物をテルピネオールに固形分が60質量%になるように混合した。そして、得られた混合物を直径5 mmのジルコニアボールとともに、1時間攪拌することにより、負極材層用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、 80°C で20分乾燥させることにより、負極材層前駆体として負極材層用グリーンシートを作製した。

[0092] (正極集電層用グリーンシートの作製工程)

まず、導電材料として炭素粉末(レゾナック社製、品番VGCF(登録商標)ーF)と、固体電解質として上記の固体電解質層用グリーンシートに用いた固体電解質と、アクリルバインダとを、炭素粉末:固体電解質:バインダ=70:20:10の質量比で混合した。次に、得られた混合物をテルピネオールに固形分が60質量%になるように混合した。そして、得られた混合物を直径5 mmのジルコニアボールとともに、1時間攪拌することにより、正極集電層用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、 80°C で20分乾燥させることにより、正極集電層前駆体として正極集電層用グリーンシートを作製した。

[0093] (負極集電層用グリーンシートの作製工程)

上述の正極集電層用グリーンシートの作製工程と同様に、負極集電層用グリーンシートを作製した。

[0094] (外層材用グリーンシートの作製工程)

まず、粒子粉末としてアルミナ粒子粉末(高純度化学研究社製、品番 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ アルミナ)と、上記の固体電解質層グリーンシートに用いた固体電解質と、アクリルバインダとを、炭素粉末:固体電解質:バインダ=70:20:10の質量比で混合した。次に、得られた混合物をテルピネオールに固形分が60質量%になるように混合した。そして、得られた混合物を直径5 mmのジルコニアボールとともに、1時間攪拌することにより、主面外装材用ペーストを得た。続いて、このペーストを離形フィルム上に塗布し、乾燥させることにより、外層材前駆体として外層材用グリーンシートを作製

した。

[0095] (電極分離部用グリーンシートの作製工程)

上述の外層材用グリーンシートの作製工程と同様に、電極分離部前駆体として電極分離部用グリーンシートを作製した。

[0096] (積層体の作製工程)

上述のようにして得られた各グリーンシートを用いて、図1および図2に示す構成を有する積層体を以下のようにして作製した。具体的には、まず、各グリーンシートを図1および図2に示した形状に加工したのち、離型フィルムから離型した。続いて、各グリーンシートを、図1および図2に示す電池素子の構成に対応するようにして順序積層したのち、厚み方向に圧力をかけながら100℃に加熱することで熱圧着した。これにより、電池素子前駆体としての積層体を得られた。

[0097] (積層体の脱脂および焼結工程)

得られた積層体を300℃にて10時間加熱することで、各グリーンシートに含まれるアクリルバイндаを除去したのちに、アクリルバイндаを除去した積層体を20～100MPaの条件下で厚み方向に圧力をかけながら350℃にて10分間加熱し、その後大気中で1h冷却することで、焼結済の積層体を得た。

[0098] (端子の作製工程)

次に、導電性接着剤(熱硬化型銀ペースト)を用いて銀プレートを、正極集電層、負極集電層がそれぞれ露出した積層体の第1、第2の端面(または側面)に接着させることにより、正極、負極端子を形成し、固体電池を作製した。

[0099] また、上記の積層体の作製、脱脂および焼結工程と共に、またはこれに代えて、SUS304(φ16mm、厚さ0.3mm)上に、φ16mm径で打ち抜いた上記の固体電解質層用グリーンシートを複数枚、φ8mm径で打ち抜いた上記の負極材層用グリーンシートを順に貼り合わせた。その後、マッフル炉KDFP-90(デンケン社製)を用いて、300℃でグリーンシ

ートに含まれるバインダを脱脂した。加圧焼結機P-5058-00（エヌピーエーシステム社製）にて、20～100MPaの条件下で厚み方向に圧力をかけながら350℃にて10分間脱脂後のサンプルを加熱し、その後大気中で30分間冷却することで、焼結させて、セル素子を得た。その後、厚み100μmのLi箔をφ10mm径で打ち抜き、セル素子に貼りつけることで本評価に使用したハーフセルを作製した。なお、作製したセルにおいては、アクリルバインダの除去に伴い、負極活物質と固体電解質の質量基準の含有比は80：20となった。

[0100] <実施例2>

実施例2では、実施例1における負極材層用グリーンシートの作製工程において、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ：固体電解質：バインダ＝63：27：10の質量比で混合した。この点以外については、実施例1と同様の方法によって固体電池を製造した。なお、作製したセルにおいては、アクリルバインダの除去に伴い、負極活物質と固体電解質の質量基準の含有比は70：30となった。

[0101] <実施例3>

実施例3では、実施例1における負極材層用グリーンシートの作製工程において、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ：固体電解質：バインダ＝54：36：10の質量比で混合した。この点以外については、実施例1と同様の方法によって固体電池を製造した。なお、作製したセルにおいては、アクリルバインダの除去に伴い、負極活物質と固体電解質の質量基準の含有比は60：40となった。

[0102] <実施例4>

実施例4では、実施例1における負極材層用グリーンシートの作製工程において、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ：固体電解質：バインダ＝45：45：10の質量比で混合した。この点以外については、実施例1と同様の方法によって固体電池を製造した。なお、作製したセルにおいては、アクリルバインダの除去に伴い、負極活物質と固体電解質の質量基準の含有比は50：50となった。

。

[0103] <実施例 5>

実施例 5 では、実施例 1 における負極材層用グリーンシートの作製工程において、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ：固体電解質：バインダ＝36：54：10の質量比で混合した。この点以外については、実施例 1 と同様の方法によって固体電池を製造した。なお、作製したセルにおいては、アクリルバインダの除去に伴い、負極活物質と固体電解質の質量基準の含有比は40：60となった。

。

[0104] <実施例 6>

実施例 6 では、実施例 3 と同様に、負極材層用グリーンシートの作製工程において、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ：固体電解質：バインダ＝54：36：10の質量比で混合した。即ち、作製したセルにおいて、アクリルバインダの除去に伴い、負極活物質と固体電解質の質量基準の含有比は60：40となった。一方、実施例 6 では、実施例 3 と異なり、固体電解質の主成分であるLi、B、Si成分の組成比等を調整する。例えば、Siの含有比率を減少させることで、固体電解質として真密度が 2.2 g/cm^3 となるものを用いた。

[0105] <実施例 7>

実施例 7 では、実施例 3 と同様に、負極材層用グリーンシートの作製工程において、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ：固体電解質：バインダ＝54：36：10の質量比で混合した。即ち、作製したセルにおいて、アクリルバインダの除去に伴い、負極活物質と固体電解質の質量基準の含有比は60：40となった。一方、実施例 7 では、実施例 3 と異なり、固体電解質の主成分であるLi、B、Si成分の組成比等を調整することで、たとえば、Si含有比率をさらに減少させることで固体電解質として真密度が 2.0 g/cm^3 となるものを用いた。

[0106] <比較例 1>

比較例 1 では、実施例 1 における負極材層用グリーンシートの作製工程において、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ：固体電解質：バインダ＝81：9：10の質量比

で混合した。この点以外については、実施例 1 と同様の方法によって固体電池を製造した。なお、作製したセルにおいては、アクリルバインダの除去に伴い、負極活物質と固体電解質の質量基準の含有比は 90 : 10 となった。

[0107] <比較例 2>

比較例 2 では、実施例 1 における負極材層用グリーンシートの作製工程において、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: 固体電解質 : バインダ = 27 : 63 : 10 の質量比で混合した。この点以外については、実施例 1 と同様の方法によって固体電池を製造した。なお、作製したセルにおいては、アクリルバインダの除去に伴い、負極活物質と固体電解質の質量基準の含有比は 30 : 70 となった。

[0108] <比較例 3>

比較例 3 では、実施例 3 と同様に、負極材層用グリーンシートの作製工程において、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: 固体電解質 : バインダ = 54 : 36 : 10 の質量比で混合した。即ち、作製したセルにおいて、アクリルバインダの除去に伴い、負極活物質と固体電解質の質量基準の含有比は 60 : 40 となった。一方、比較例 3 では、実施例 3 と異なり、固体電解質の主成分である Li、B、Si 成分の組成比等を調整することで、たとえば、Si 含有比率をさらに減少させることで固体電解質として真密度が 1.8 g/cm^3 となるものを用いた。

[0109] [測定内容]

(電池特性の測定)

上記のハーフセルを低温恒温器（ヤマト科学社製、型番：IQ822）に設置し、その後、充放電評価装置（東洋システム社製、型番：TOSCAT-3100）を用いて充放電試験をした。充放電条件は以下のとおりとした。セルの定格容量を 1 C とし、0.05 C の定電流で所定の電位まで充電した（カットオフ電圧 4 V）。また、0.05 C の定電流で所定の電位まで放電し、所定の電位に到達した後は、定電圧モードで 0.005 C まで電流が絞れるまで放電を行った（カットオフ電圧 1.0 V）。かかる充放電試験に

より、ハーフセルの充放電容量を確認した。

[0110] [測定結果 1]

表 1 に実施例 1 ～実施例 5 および比較例 1 ～比較例 2 に関する測定結果を示す。これらの実施例、比較例において、充電容量は約 170 mAh/g であった。この値を基準として、充電容量に対する放電容量の比率から、充放電効率を算出した。充放電効率が 85% 以上のものを判定○とし、充放電効率が 95% 以上のものを判定◎とし、充放電効率が 85% 未満のものまたは放電容量の測定ができないものを判定×とした。

[0111] [表1]

	活物質：電解質 の 含有比	負極活物質の 真密度 A (g/cm^3)	固体電解質の 真密度 C (g/cm^3)	作製後の負極活物質の 実密度 B (g/cm^3)	放電容量 (mAh/g)	判定
比較例 1	90 : 10	3.5	2.5	$2/3 \times A$	測定不可	×
実施例 1	80 : 20	3.5	2.5	$1/3 \times A$	150	○
実施例 2	70 : 30	3.5	2.5	$1/3 \times A$	162	◎
実施例 3	60 : 40	3.5	2.5	$2/5 \times A$	168	◎
実施例 4	50 : 50	3.5	2.5	$2/5 \times A$	163	◎
実施例 5	40 : 60	3.5	2.5	$2/5 \times A$	151	○
比較例 2	30 : 70	3.5	2.5	$1/6 \times A$	120	×

[0112] 表 1 の実施例 1 ～実施例 5 に示されるように、得られた電池において、負極活物質と固体電解質の含有比（質量基準）が $80 : 20 \sim 40 : 60$ であり、即ち、負極活物質と固体電解質の合計量に対して固体電解質の含有率が 20% 以上 60% 以下であり、かつ負極活物質の真密度 A に対する負極活物質の実密度 B の比率（ B/A ）が 0.3 以上 0.6 以下である場合、充放電効率が 85% 以上になることが分かった。

[0113] 特に、負極活物質と固体電解質の含有比が $70 : 30 \sim 50 : 50$ である場合、即ち、負極活物質と固体電解質の合計量に対して固体電解質の含有率が 30% 以上 50% 以下である場合、充放電効率が 95% 以上になることが分かった。この際の作製後の負極活物質 B の密度は 0.3 g/cm^3

以上 0.5 g/cm^3 以下であった。

[0114] 一方、比較例 1 に示されるように、負極活物質と固体電解質の質量含有比が $90:10$ であり、即ち、負極活物質と固体電解質の合計量に対して固体電解質の含有率が 10 質量%であり、かつ負極層における空隙率が 20.0 体積%以下である場合、電池は作製できるものの、放電容量の測定ができなかった。以上のことから、負極活物質の含有率が多く、固体電解質の含有率が少ないため、負極活物質と固体電解質との接触界面を緻密にすることができず、リチウムイオンの伝導パスを形成することができないと分かった。

[0115] また、比較例 2 に示されるように、負極活物質と固体電解質の質量含有比が $30:70$ であり、即ち、負極活物質と固体電解質の合計量に対して固体電解質の含有率が 70 質量%であり、かつ負極活物質の真密度 A に対する負極活物質の実密度 B の比率 (B/A) が 0.3 未満である場合、充放電効率が 85% 未満になることが分かった。以上のことから、負極層に占める固体電解質の含有率が 60 質量%をこえ、比率 (B/A) が 0.3 未満であると、負極活物質の粒子間距離を電子パスの形成可能な距離にすることができないと分かった。

[0116] 以上のことから、上記の実施例 1～実施例 5 の範囲では、負極活物質と固体電解質との接触界面を緻密にすることができ、リチウムイオンの伝導パスを好適に形成することができ、負極層における負極活物質の粒子間距離を好適な電子パスの形成可能な距離にすることができると分かった。

[0117] [測定結果 2]

表 2 に実施例 3、実施例 6、実施例 7 および比較例 3 に関する測定結果を示す。これらの実施例、比較例においても、実施例 1 等と同様に、充電容量は約 170 mAh/g であり、この値を基準として、充電容量に対する放電容量の比率から、充放電効率を算出した。充放電効率が 85% 以上のものを判定○とし、充放電効率が 95% 以上のものを判定◎とし、充放電効率が 85% 未満のものまたは放電容量の測定ができないものを判定×とした。

[0118]

[表2]

	活物質：電解質 の含有比	負極活物質 の真密度 A (g/cm^3)	固体電解質 の真密度 C (g/cm^3)	成型後の負極活物質 の実密度 B (g/cm^3)	放電容量 (mAh/g)	判定
実施 例 3	60 : 40	3.5	2.5	$2/5 \times A$	168	◎
実施 例 6	60 : 40	3.5	2.2	$2/5 \times A$	165	◎
実施 例 7	60 : 40	3.5	2.0	$1/3 \times A$	154	○
比 較 例 2	60 : 40	3.5	1.8	$1/5 \times A$	125	×

[0119] 表2の実施例3、6および7に示されるように、得られた電池において、負極活物質と固体電解質の含有比が一律で60 : 40であり、即ち、負極活物質と固体電解質の合計量に対して固体電解質の含有率が一律で40質量%である場合に、負極活物質の真密度Aに対する固体電解質の真密度Cの比率(C/A)が0.55以上0.9以下であると、上記の比率 B/A が0.3以上0.5以下となり、充放電効率が85%以上確保されることが分かった。特に、実施例3および実施例6に示されるように、上記の比率 C/A が0.6以上0.75以下である場合に、比率 B/A が0.35以上かつ0.5以下となり、充放電効率が95%以上確保されることが分かった。一方、比率(C/A)が0.55未満であると、上記の比率 B/A が0.3未満となり、充放電効率が85%未満になることが分かった。

[0120] 以上のことから、負極層において、負極活物質と固体電解質の合計量に対して固体電解質が所定量含まれる場合において、負極活物質の真密度Aに対

する固体電解質の真密度 C の比率 (C/A) も充放電効率、即ち電池特性に関連していることが分かった。

[0121] なお、本発明は下記態様を採り得る。

< 1 >

Li 複合酸化物を含む負極活物質と、酸化物ガラス系の固体電解質とを含む負極層を備え、

前記負極層における前記負極活物質と前記固体電解質の合計量に対する前記固体電解質の含有率が 20 質量%以上 60 質量%以下であり、

前記負極活物質の真密度 A に対する前記負極活物質の実密度 B の比率 (B/A) が 0.3 以上 0.6 以下である、固体電池。

< 2 >

前記負極活物質と前記固体電解質の合計量に対して前記固体電解質の含有率が 30 質量%以上 50 質量%以下である、< 1 >に記載の固体電池。

< 3 >

前記負極活物質の真密度 A に対する前記固体電解質の真密度 C の比率 (C/A) が 0.55 以上 0.9 以下である、< 1 >又は< 2 >に記載の固体電池。

< 4 >

前記 C/A が 0.6 以上 0.75 以下である場合に、前記 B/A が 0.35 以上かつ 0.5 以下である、< 3 >に記載の固体電池。

< 5 >

前記負極活物質の真密度 A が 3.0 g/cm^3 以上 4.0 g/cm^3 以下である、< 1 >~< 4 >のいずれかに記載の固体電池。

< 6 >

前記固体電解質の真密度 C が 2.0 g/cm^3 以上 3.0 g/cm^3 以下である、< 3 >又は< 4 >に記載の固体電池。

< 7 >

前記 Li 複合酸化物が、Li および遷移金属元素を含有する酸化物である

、＜１＞～＜６＞のいずれかに記載の固体電池。

＜８＞

前記Ｌｉ複合酸化物が、ＬｉおよびＴｉを含有する酸化物である、＜７＞に記載の固体電池。

＜９＞

前記固体電解質がホウケイ酸リチウムガラスである、＜１＞～＜８＞のいずれかに記載の固体電池。

＜１０＞

正極層を更に備え、前記正極層がＬｉ複合酸化物を含む正極活物質と、前記酸化物ガラス系の固体電解質とを含む、＜１＞～＜９＞のいずれかに記載の固体電池。

＜１１＞

前記正極活物質の前記Ｌｉ複合酸化物がＬｉおよびＣｏを含有する酸化物である、＜１０＞に記載の固体電池。

産業上の利用可能性

[0122] 本発明の固体電池は、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、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、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、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）、電力系統用途（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

- [0123] 1 0 : 電極層
 1 0 A : 正極層
 1 0 B : 負極層
 1 1 : 電極集電層
 1 1 A : 正極集電層
 1 1 B : 負極集電層
 2 0 : 固体電解質層
 3 0 : 電極分離部
 3 0 A : 正極分離部
 3 0 B : 負極分離部
 4 0 : 端子
 4 0 A : 正極端子
 4 0 B : 負極端子
 6 0 : 外層材
 1 0 0 : 固体電池積層体
 2 0 0 : 固体電池

請求の範囲

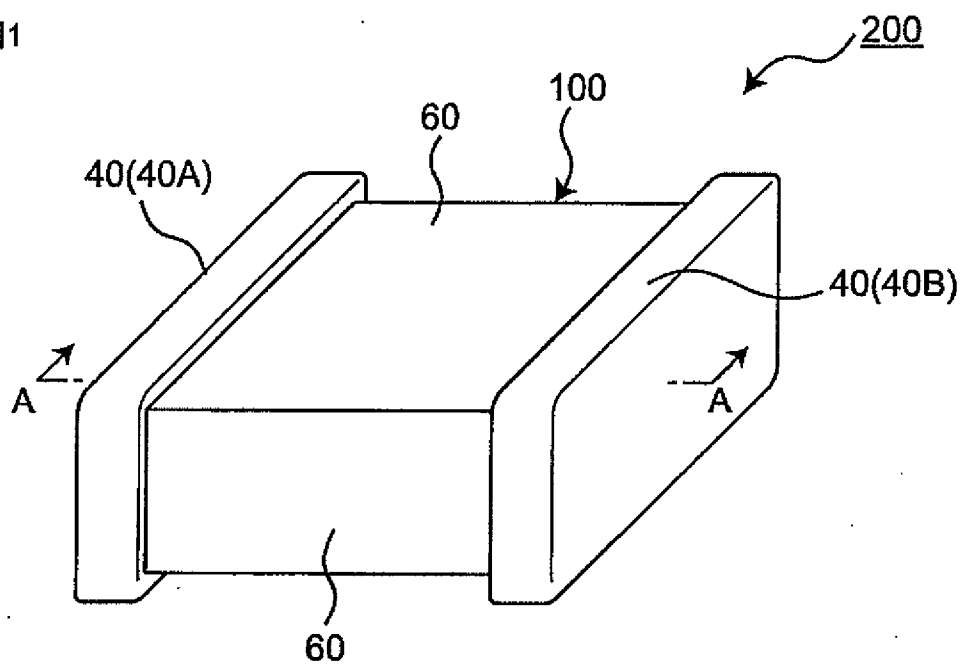
- [請求項1] Li複合酸化物を含む負極活物質と、酸化物ガラス系の固体電解質とを含む負極層を備え、
- 前記負極層における前記負極活物質と前記固体電解質の合計量に対する前記固体電解質の含有率が20質量%以上60質量%以下であり、
- 前記負極活物質の真密度Aに対する前記負極活物質の実密度Bの比率(B/A)が0.3以上0.6以下である、固体電池。
- [請求項2] 前記負極活物質と前記固体電解質の合計量に対して前記固体電解質の含有率が30質量%以上50質量%以下である、請求項1に記載の固体電池。
- [請求項3] 前記負極活物質の真密度Aに対する前記固体電解質の真密度Cの比率(C/A)が0.55以上0.9以下である、請求項1または2に記載の固体電池。
- [請求項4] 前記 C/A が0.6以上0.75以下である場合に、前記 B/A が0.35以上かつ0.5以下である、請求項3に記載の固体電池。
- [請求項5] 前記負極活物質の真密度Aが 3.0 g/cm^3 以上 4.0 g/cm^3 以下である、請求項1～4のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項6] 前記固体電解質の真密度Cが 2.0 g/cm^3 以上 3.0 g/cm^3 以下である、請求項3または4に記載の固体電池。
- [請求項7] 前記Li複合酸化物が、Liおよび遷移金属元素を含有する酸化物である、請求項1～6のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項8] 前記Li複合酸化物が、LiおよびTiを含有する酸化物である、請求項7に記載の固体電池。
- [請求項9] 前記固体電解質がホウケイ酸リチウムガラスである、請求項1～8のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項10] 正極層を更に備え、前記正極層がLi複合酸化物を含む正極活物質と、前記酸化物ガラス系の固体電解質とを含む、請求項1～9のい

れかに記載の固体電池。

[請求項11] 前記正極活物質の前記Li複合酸化物がLiおよびCoを含有する酸化物である、請求項10に記載の固体電池。

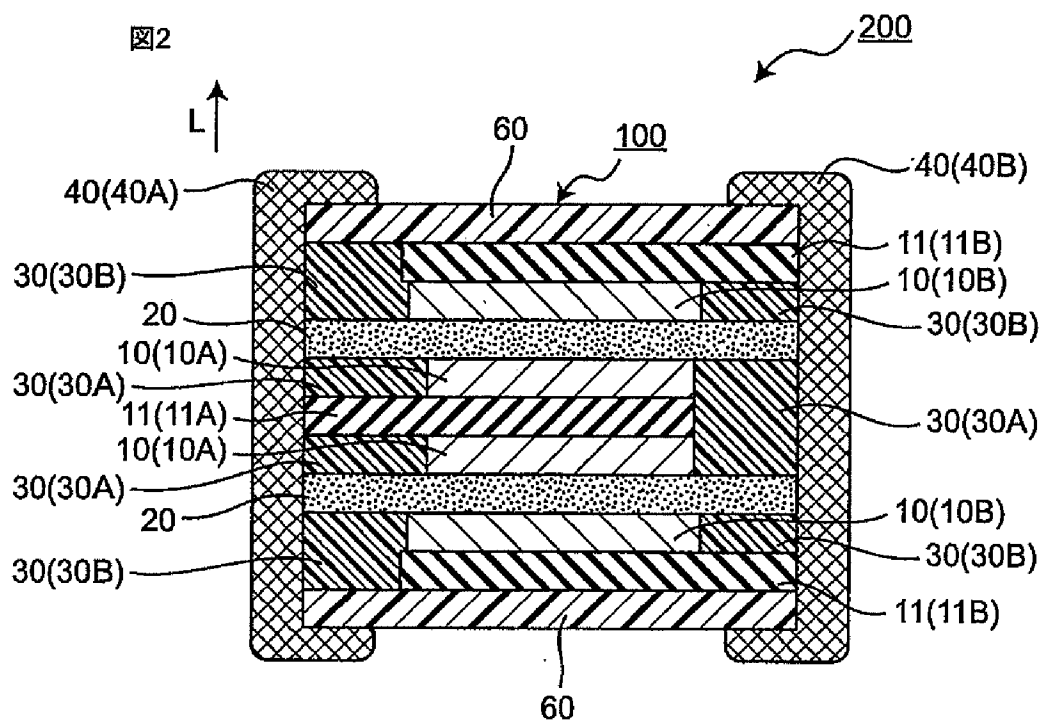
[図1]

図1



[図2]

図2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/047055

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/131 (2010.01)i; H01M 4/62 (2006.01)i; H01M 4/485 (2010.01)i; H01M 4/525 (2010.01)i; H01M 10/0525 (2010.01)i; H01M 10/0562 (2010.01)i FI: H01M4/131; H01M4/62 Z; H01M4/485; H01M4/525; H01M10/0562; H01M10/0525 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) H01M4/131; H01M4/62; H01M4/485; H01M4/525; H01M10/0525; H01M10/0562 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 <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/123479 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05) claims</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2001-126757 A (KYOCERA CORPORATION) 11 May 2001 (2001-05-11) claims</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/186087 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 09 September 2022 (2022-09-09) claims</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020/250981 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 17 December 2020 (2020-12-17) claims</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/131337 A1 (HITACHI, LTD.) 19 July 2018 (2018-07-19) claims</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	WO 2018/123479 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05) claims	1-11	A	JP 2001-126757 A (KYOCERA CORPORATION) 11 May 2001 (2001-05-11) claims	1-11	A	WO 2022/186087 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 09 September 2022 (2022-09-09) claims	1-11	A	WO 2020/250981 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 17 December 2020 (2020-12-17) claims	1-11	A	WO 2018/131337 A1 (HITACHI, LTD.) 19 July 2018 (2018-07-19) claims	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
A	WO 2018/123479 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05) claims	1-11																		
A	JP 2001-126757 A (KYOCERA CORPORATION) 11 May 2001 (2001-05-11) claims	1-11																		
A	WO 2022/186087 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 09 September 2022 (2022-09-09) claims	1-11																		
A	WO 2020/250981 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 17 December 2020 (2020-12-17) claims	1-11																		
A	WO 2018/131337 A1 (HITACHI, LTD.) 19 July 2018 (2018-07-19) claims	1-11																		
☐ 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 “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 18 March 2024		Date of mailing of the international search report 02 April 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/JP2023/047055

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2018/123479	A1	05 July 2018	(Family: none)	
JP	2001-126757	A	11 May 2001	(Family: none)	
WO	2022/186087	A1	09 September 2022	US 2023/0402606 A1 claims	
				CN 116964818 A	
WO	2020/250981	A1	17 December 2020	US 2022/0069347 A1 claims	
				EP 3985772 A1	
				CN 113994501 A	
WO	2018/131337	A1	19 July 2018	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/131; H01M4/62 Z; H01M4/485; H01M4/525; H01M10/0562; H01M10/0525		
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）） H01M4/131; H01M4/62; H01M4/485; H01M4/525; H01M10/0525; H01M10/0562		
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	WO 2018/123479 A1（日本碍子株式会社）05.07.2018（2018-07-05） 請求の範囲	1-11
A	JP 2001-126757 A（京セラ株式会社）11.05.2001（2001-05-11） 特許請求の範囲	1-11
A	WO 2022/186087 A1（株式会社村田製作所）09.09.2022（2022-09-09） 請求の範囲	1-11
A	WO 2020/250981 A1（株式会社村田製作所）17.12.2020（2020-12-17） 請求の範囲	1-11
A	WO 2018/131337 A1（株式会社日立製作所）19.07.2018（2018-07-19） 請求の範囲	1-11
☐ 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 “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 18.03.2024	国際調査報告の発送日 02.04.2024	
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） 佐溝 茂良 4X 5275 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	

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/JP2023/047055

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2018/123479	A1	05.07.2018	(ファミリーなし)	
JP	2001-126757	A	11.05.2001	(ファミリーなし)	
WO	2022/186087	A1	09.09.2022	US 2023/0402606 A1	
				claims	
				CN 116964818 A	
WO	2020/250981	A1	17.12.2020	US 2022/0069347 A1	
				claims	
				EP 3985772 A1	
				CN 113994501 A	
WO	2018/131337	A1	19.07.2018	(ファミリーなし)	