

(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
2023年8月31日(31.08.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/162317 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/036665

(22) 国際出願日: 2022年9月30日(30.09.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2022-029456 2022年2月28日(28.02.2022) JP

(71) 出願人: T D K株式会社(TDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐藤 洋(SATO Hiroshi); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 山口 裕介(YAMAGUCHI

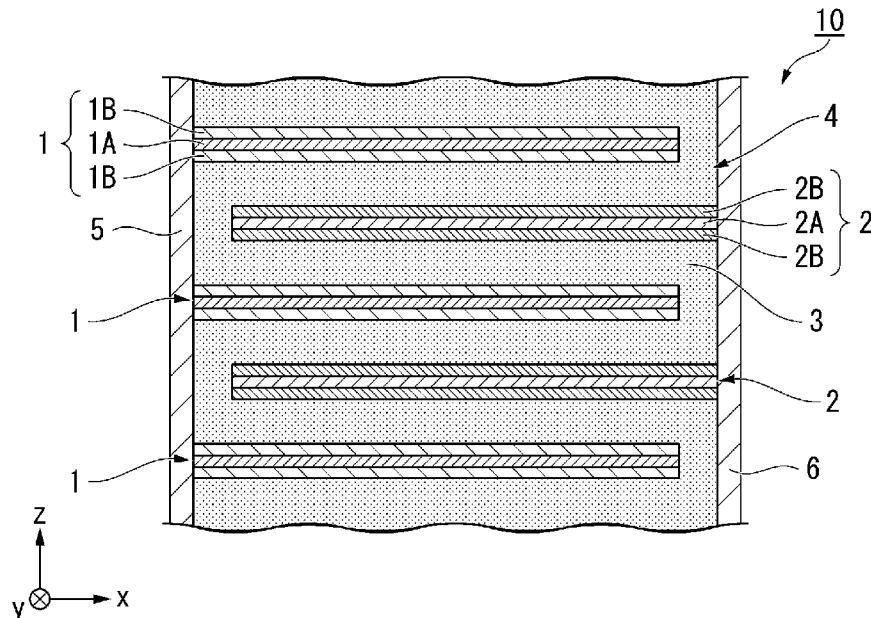
Yuusuke); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木翔太(SUZUKI Shota); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 小宅 久司(OYAKE Hisaji); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 室井 雅之(MUROI Masayuki); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 及 川 周, 外 (OIKAWA Shu et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP,

(54) Title: ALL-SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体電池



(57) Abstract: An all-solid-state battery comprising a sintered body that has a positive electrode, a negative electrode, and a solid electrolyte layer interposed between the positive electrode and the negative electrode, wherein: the positive electrode contains an Ag-containing compound, a Li-containing transition metal oxide, and an oxide having a different composition from Li transition metal oxide; the oxide contains Ag; and at least some of the Ag-containing compound and the Li transition metal oxide are present on the interior of the positive electrode with the oxide therebetween.

KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約：正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に固体電解質層と、を有する焼結体を備え、前記正極は、A gを含む化合物と、L i含有遷移金属酸化物と、前記L i遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物とを有し、前記酸化物は、A gを含み、前記A gを含む化合物と前記L i遷移金属酸化物との少なくとも一部は、前記酸化物を介して前記正極の内部に存在する、全固体電池。

明 細 書

発明の名称：全固体電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体電池に関する。

本願は、2022年2月28日に、日本に出願された特願2022-029456号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 近年、エレクトロニクス技術の発達はめざましく、携帯電子機器の小型軽量化、薄型化、多機能化が図られている。それに伴い、電子機器の電源となる電池に対し、小型軽量化、薄型化、信頼性の向上が強く望まれており、電解質として固体電解質を用いる全固体電池が注目されている。

[0003] 全固体電池には、薄膜型とバルク型がある。薄膜型は、物理蒸着（PVD）法、ゾルゲル法等の薄膜技術を用いて作製される。バルク型は、粉末成形法、焼結法等を用いて作製される。それぞれの全固体電池は、製造方法の違いに起因して適用可能な物質が異なったり、性能が異なったりする。例えば、焼結体を用いたバルク型は、焼結に耐えることができる材料を用いる必要がある一方で、各層を厚くできるため高容量となる。

[0004] 例えば、特許文献1には、固体電解質に酸化物系固体電解質を用いた焼結型の全固体電池が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2007/135790号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 充放電を複数回繰り返した後も性能の劣化が少ないことは電池において重要であり、サイクル特性に優れる全固体電池が求められている。

[0007] 本発明は上記問題に鑑みてなされたものであり、全固体電池のサイクル特

性を向上させることを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。
- [0009] (1) 第1の態様にかかる全固体電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に固体電解質層と、を有する焼結体を備え、前記正極は、Agを含む化合物と、Li含有遷移金属酸化物と、前記Li遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物とを有し、前記酸化物は、Agを含み、前記Agを含む化合物と前記Li遷移金属酸化物との少なくとも一部は、前記酸化物を介して前記正極の内部に存在する、全固体電池。
- [0010] (2) 上記態様にかかる全固体電池において、前記酸化物は、前記Li遷移金属酸化物を構成する遷移金属元素を含んでもよい。
- [0011] (3) 上記態様にかかる全固体電池において、前記Agを含む化合物と、前記Li遷移金属酸化物との少なくとも一部を介する前記酸化物の最小厚みが0.01 μ m以上2.0 μ m以下であってもよい。
- [0012] (4) 上記態様にかかる全固体電池において、前記正極の断面における、前記Li遷移金属酸化物と前記Agを含む化合物との接触率が0.1%以上10%以下であってもよい。
- [0013] (5) 上記態様にかかる全固体電池において、前記Agを含む化合物が、AgまたはAg/Pdから選択されるいずれかであってもよい。
- [0014] (6) 上記態様にかかる全固体電池において、前記正極は、第1層と、前記第1層の少なくとも一方の主面に第2層を備え、前記第1層は、前記Agを含む化合物と、前記Li含有遷移金属酸化物と、前記酸化物とを備えてもよい。
- [0015] (7) 上記態様にかかる全固体電池において、前記第2層は、前記Li遷移金属酸化物を含んでもよい。
- [0016] (8) 上記態様にかかる全固体電池において、前記第1層と、前記第2層は、同じ組成を有するLi遷移金属酸化物を含んでもよい。
- [0017] (9) 上記態様にかかる全固体電池において、前記正極はコバルト酸リチウ

ムを含んでもよい。

発明の効果

[0018] 上記態様にかかる全固体電池は、サイクル特性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]第1実施形態にかかる全固体電池の断面図である。

[図2]第1実施形態にかかる正極の一部を拡大した断面図である。

[図3]第1実施形態にかかる正極の別の例の一部を拡大した断面図である。

[図4]第1実施形態にかかる負極の一部を拡大した断面図である。

[図5]第1実施形態にかかる負極の別の例の一部を拡大した断面図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本実施形態について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0021] 方向について定義する。積層体4の積層方向を z 方向とし、 z 方向と直交する面内の一方向を x 方向、 x 方向及び z 方向と直交する方向を y 方向とする。以下、 z 方向の一方向を「上」、この方向と反対の方向を「下」と表現する場合がある。上下は、必ずしも重力が加わる方向とは一致しない。

[0022] 図1は、本実施形態にかかる全固体電池10の断面模式図である。全固体電池10は、積層体4と端子電極5、6とを有する。端子電極5、6は、積層体4の対向する面にそれぞれ接する。端子電極5、6は、積層体4の積層面と交差（直交）する z 方向に延びる。

[0023] 積層体4は、正極1と負極2と固体電解質層3とを有する。積層体4は、正極1、負極2及び固体電解質層3が積層されて焼結された焼結体である。正極1及び負極2の層数は問わない。固体電解質層3は、少なくとも正極1

と負極 2 との間にある。正極 1 と端子電極 6 との間および負極 2 と端子電極 5 との間には、例えば、固体電解質層 3 と同じ固体電解質がある。正極 1 は、一端が端子電極 5 に接続されている。負極 2 は、一端が端子電極 6 と接続されている。

[0024] 全固体電池 10 は、正極 1 と負極 2 の間で固体電解質層 3 を介したイオンの授受により充電又は放電する。図 1 では、積層型の電池を示したが、巻回型の電池でもよい。全固体電池 10 は、例えば、ラミネート電池、角型電池、円筒型電池、コイン型電池、ボタン型電池等に用いられる。また全固体電池 10 は、固体電解質層 3 を溶媒に溶解又は分散させた注液型でもよい。

[0025] 「正極」

図 2 は、第 1 実施形態に係る正極 1 の一部の拡大図である。構造面から言うと、正極 1 は、例えば、正極集電体層 1A（本明細書中で「第 1 層」と称する場合がある）と正極活物質層 1B（本明細書中で「第 2 層」と称する場合がある）とを有する。組成面から言うと、正極 1 は、例えば、Ag を含む化合物と、Li 含有遷移金属酸化物と、Li 含有遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物（以下、「酸化物」と称する）とを有する。

前記酸化物は、Ag を含む。

前記 Ag を含む化合物と前記 Li 含有遷移金属酸化物との少なくとも一部は、前記酸化物を介して、前記正極の内部（例えば、正極集電体層の内部又は正極集電体層と正極活物質層との内部）に存在する。

[0026] [正極集電体層]

正極集電体層（第 1 層）1A は、例えば、正極集電体 11（本明細書中で「Ag を含む化合物」と称する場合がある）と正極活物質 12（本明細書中で「Li 遷移金属酸化物」と称する場合がある）と Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13（酸化物）とを有する。この場合、Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 の最上部を通る xy 平面と最下部を通る xy 平面との間を正極集電体層 1A とみなす。

[0027] 正極集電体 11 は、Ag を含む。正極集電体 11 は、例えば、Ag を含む

金属又は合金を含む。A g の金属又は合金は、積層体 4 を大気雰囲気中で加熱しても融解せず、酸化しにくい。正極集電体 1 1 は、例えば、A g、A g P d 合金である。

[0028] 正極集電体 1 1 は、例えば、複数の導電粒子からなる。複数の導電粒子は、互いに接続され、x y 面内に電氣的に接続されている。正極集電体 1 1 は、この例に限られず、例えば、x y 面内に広がる箔、パンチング膜、エキスパンドの各形態であっても良い。

[0029] 正極活物質 1 2 は、正極集電体層 1 A 内に、正極集電体 1 1 と共に混在している。正極集電体層 1 A 内に正極活物質 1 2 が含有されていると、正極活物質 1 2 と正極集電体 1 1 との間の電子の授受がスムーズになる。

[0030] 正極活物質 1 2 は、リチウムイオンの放出及び吸蔵、リチウムイオンの脱離及び挿入を可逆的に進行させることが可能であれば、特に限定されない。例えば、公知のリチウムイオン二次電池に用いられている正極活物質は、使用可能である。

[0031] 正極活物質 1 2 は、例えば、複合遷移金属酸化物（L i 遷移金属酸化物を含む）である。正極活物質 1 2 は、好ましくは、C o、N i、M n、F e、V からなる群から選択されるいずれか一つ以上を含む遷移金属酸化物である。正極活物質 1 2 は、好ましくは、リチウムマンガン複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムチタン複合酸化物、二酸化マンガン、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化タングステン等である。例えば、正極活物質 1 2 は、L i C o O₂、L i M n O₂ である。これらの化合物は、化学量論組成からずれを有してもよい。

例えば、正極活物質 1 2 は、L i_x C o O₂ で表されるコバルト酸リチウムであって、全固体電池の充放電に伴い x が 0.4 ~ 1.2 の範囲で変動するものであってもよい。

[0032] また正極活物質 1 2 として、リチウムを含有していない正極活物質も使用できる。これらの正極活物質は、あらかじめ負極に金属リチウムやリチウム

イオンをドーピングした負極活物質を配置しておき、電池を放電から開始することで使用できる。例えば、リチウム非含有金属酸化物 (MnO_2 、 V_2O_5 など) などは、これらの正極活物質の一例である。

[0033] Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 (酸化物) は、正極集電体 11 と正極活物質 12 との間にある。Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 は、Ag を含む酸化物である。Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 は、正極集電体 11 に含まれる Ag の酸化を防止し、全固体電池 10 のサイクル特性が向上する。

[0034] Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 は、正極活物質 12 を構成する構成元素を含むことが好ましい。例えば、正極活物質 12 が LiCoO_2 の場合、Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 は、 AgCoO_2 であることが好ましい。例えば、正極活物質 12 が LiMn_2O_4 の場合、Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 は、 AgMn_2O_4 であることが好ましい。

[0035] Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 の厚みは、例えば、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 の厚みは、好ましくは、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上である。Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 の厚みは、走査型電子顕微鏡像から求めることができる。まず画像において、正極集電体 11 の最上部を通る第 1 仮想線を引く。次いで、Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 の最上部を通る第 2 仮想線を引く。第 1 仮想線と第 2 仮想線との間の幅を、その画像における Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 の厚みとする。当該処理を 10 画像で行い、その平均値を「中 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 の厚み (Ag を含む化合物と、Li 遷移金属酸化物の少なくとも一部を介する酸化物の厚み)」と定義する。なお、ここでは第 1 仮想線と第 2 仮想線をそれぞれ、正極集電体 11 の最上部を通る線と Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 の最上部を通る線としたが、それぞれの最下部を通る線で定義してもよい。

[0036] [正極活物質層]

正極活物質層 1 B (第 2 層) は、正極集電体層 1 A の片面又は両面に形成される。正極活物質層 1 B は、正極活物質を含む。正極活物質層 1 B は、導電助剤、結着材、後述の固体電解質を含んでもよい。正極活物質層 1 B が固体電解質を含む場合、正極活物質の最外部を通る $x-y$ 平面と正極集電体層 1 A との境界の間を正極活物質層 1 B とみなす。

[0037] 正極活物質層 1 B に含まれる正極活物質は、正極集電体層 1 A に含まれる正極活物質 1 2 と同じである。

[0038] 導電助剤は、正極活物質層 1 B 内の電子伝導性を良好にするものであれば特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。導電助剤は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブ等の炭素系材料や、金、白金、銀、パラジウム、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属、ITO などの伝導性酸化物、またはこれらの混合物が挙げられる。導電助剤は、粉体、繊維の各形態であっても良い。

[0039] 結着材は、正極集電体層 1 A と正極活物質層 1 B、正極活物質層 1 B と固体電解質層 3、及び、正極活物質層 1 B を構成する各種材料同士を接合する。

[0040] 結着材は、正極活物質層 1 B の機能を失わない範囲内で用いることができる。結着材は、不要であれば含有させなくてもよい。正極活物質層 1 B 中の結着材の含有量は、例えば、正極活物質層の 0.5 ~ 30 体積% である。結着材の含有量が十分少ないと、正極活物質層 1 B の抵抗が十分低くなる。ここで、体積% は、例えば、走査型電子顕微鏡で測定される断面における面積% と略一致する。そのため、走査型電子顕微鏡で測定された断面における面積比をそのまま体積比とみなすことができる。

[0041] 結着材は、上述の接合が可能なものであればよく、例えば、ポリフッ化ビニリデン (PVDF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素樹脂が挙げられる。更に、上記の他に、結着材として、例えば、セルローズ、スチレン・ブタジエンゴム、エチレン・プロピレンゴム、ポリイミド樹

脂、ポリアミドイミド樹脂等を用いてもよい。また、結着材として電子伝導性を有する導電性高分子や、イオン伝導性を有するイオン導電性高分子を用いてもよい。電子伝導性を有する導電性高分子としては、例えば、ポリアセチレン等が挙げられる。この場合は、結着材が導電助剤の機能も発揮するので導電助剤を添加しなくてもよい。イオン伝導性を有するイオン導電性高分子としては、例えば、リチウムイオン等を伝導するものを使用することができ、高分子化合物（ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリフォスファゼン等）のモノマーと、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 等のリチウム塩又はリチウムを主体とするアルカリ金属塩と、を複合化させたもの等が挙げられる。複合化に使用する重合開始剤としては、例えば、上記のモノマーに適合する光重合開始剤または熱重合開始剤などである。結着材に要求される特性としては、酸化・還元耐性があること、接着性が良いことが挙げられる。

[0042] ここまで、正極の一例の具体例を示したが正極はこれらの例に限られない。例えば、正極集電体層（第1層）は、正極集電体11（Agを含む化合物）のみからなってもよい。この場合、 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物13（酸化物）は、正極集電体層（第1層）と正極活物質層（第2層）との間にある。また正極は、正極集電体11（Agを含む化合物）と正極活物質12（ Li 遷移金属酸化物）と Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物13（酸化物）とが混在した単層でもよい。

[0043] また図3は、第1実施形態に係る正極の別の例の積層方向に沿った断面図である。図3に示す正極は、正極集電体層1Cと中間層1Dと正極活物質層1Bとを有する。正極集電体層1Cは、正極集電体11と Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物13（酸化物）とを有する。中間層1Dは、 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物13（酸化物）からなる。図3に示す例は、 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物13（酸化物）の厚みが図2に示す例より厚い場合に対応する。

[0044] 「固体電解質層」

固体電解質層 3 は、固体電解質を含む。固体電解質は、外部から印加された電場によってイオンを移動させることができる物質である。例えば、固体電解質層 3 は、リチウムイオンを伝導し、電子の移動を阻害する。固体電解質層 3 は、例えば、焼結によって得られる焼結体である。

[0045] 固体電解質層 3 は、例えば、 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 型の結晶構造を有する固体電解質を含む。 $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 型の結晶構造を有する固体電解質は、イオン伝導性に優れる。固体電解質は、例えば、 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{3+x}\text{Ge}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4$ 等であり、好ましくは $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ である。 x は、 $0.4 \leq x \leq 0.8$ を満たす。また固体電解質は、 Si と V と Ge などを含む 3 元系のリチウム酸化物でもよい。

[0046] 「負極」

図 4 は、第 1 実施形態に係る負極 2 の一部の拡大図である。負極 2 は、例えば、負極集電体層 2 A と負極活物質を含む負極活物質層 2 B とを有する。

[0047] 負極集電体層 2 A は、例えば、負極集電体 2 1 と負極活物質 2 2 とを有する。この場合、負極集電体 2 1 の最上部を通る xy 平面と最下部を通る xy 平面との間を負極集電体層 2 A とみなす。

[0048] 負極集電体 2 1 は、例えば、 Ag 、 Pd 、 Au 、 Pt からなる群から選択されるいずれ一つを含む金属又は合金を備える。負極集電体 2 1 は、例えば、 AgPd 合金、 Au 、 Pt が好ましい。

[0049] 負極集電体 2 1 は、例えば、複数の導電粒子からなる。複数の導電粒子は、互いに接続され、 xy 面内に電氣的に接続されている。負極集電体 2 1 は、この例に限られず、例えば、 xy 面内に広がる箔、パンチング膜、エキスパンドの各形態であっても良い。

[0050] 負極活物質 2 2 は、例えば、負極集電体層 2 A 内に負極集電体 2 1 と共に混在している。負極活物質 2 2 は、負極集電体 2 1 と接する。負極集電体層 2 A 内に負極活物質 2 2 が含有されていると、負極活物質 2 2 と負極集電体 2 1 との間の電子の授受がスムーズになる。負極活物質 2 2 は、後述する負

極活物質層 2 B に含まれる負極活物質と同じである。

[0051] 負極活物質層 2 B は、負極集電体層 2 A の片面又は両面に形成される。負極活物質層 2 B は、負極活物質を含む。負極活物質層 2 B は、導電助剤、結着剤、上述の固体電解質を含んでもよい。負極活物質層 2 B が固体電解質を含む場合、負極活物質の最外部を通る $x-y$ 平面と負極集電体層 2 A との境界面との間を負極活物質層 2 B とみなす。

[0052] 負極活物質は、イオンを吸蔵・放出可能な化合物である。負極活物質は、正極活物質より卑な電位を示す化合物である。負極活物質として、正極活物質と同様の材料を用いることができる。負極活物質の電位と正極活物質の電位とを考慮して、全固体電池 10 に用いる負極活物質及び正極活物質が決定される。負極活物質は、例えば、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiTiO_2 、 Li_2TiO_3 、 $\text{Li}_2\text{TiSiO}_5$ である。

[0053] 導電助剤は、負極活物質層 2 B の電子伝導性を良好にする。導電助剤は、正極活物質層 1 B と同様の材料を用いることができる。

[0054] 結着材は、負極集電体層 2 A と負極活物質層 2 B、負極活物質層 2 B と固体電解質層 3、負極活物質層 2 B を構成する各種材料同士を接合する。結着材は、正極活物質層 1 B と同様の材料を用いることができる。結着材の含有比率も、正極活物質層 1 B と同様にできる。結着材は不要であれば、含有させなくてもよい。

[0055] 図 4 では、負極 2 が負極集電体層 2 A と負極活物質層 2 B とからなる例を示したが、この場合に限られない。例えば、負極集電体層 2 A は、負極集電体 21 のみからなってもよい。

[0056] また図 5 は、第 1 実施形態に係る負極の別の例の一部の拡大図である。図 5 に示す負極 2 C は、負極集電体 21 と固体電解質 23 とを有する。負極集電体 21 は、例えば、Ag を含む金属又は合金である。Ag は、活物質としても機能する。Ag が負極活物質として機能すると、全固体電池の電位窓が広がり、高電位（約 3.8 V）と低電位（約 0 V）との間で充放電反応が生じる。その結果、全固体電池が高容量になり、全固体電池のエネルギー密度

が向上する。

[0057] 「全固体電池の製造方法」

次に、全固体電池 10 の製造方法について説明する。まず、積層体 4 を作製する。積層体 4 は、例えば、同時焼成法又は逐次焼成法により作製される。

[0058] 同時焼成法は、各層を形成する材料を積層した後、一括焼成により積層体 4 を作製する方法である。逐次焼成法は、各層を形成する毎に焼成を行う方法である。同時焼成法は、逐次焼成法より少ない作業工程で積層体 4 を作製できる。また同時焼成法で作製した積層体 4 は、逐次焼成法を用いて作製した積層体 4 より緻密となる。以下、同時焼成法を用いる場合を例に説明する。

[0059] まず、積層体 4 を構成する正極集電体層 1 A、正極活物質層 1 B、固体電解質層 3、負極活物質層 2 B、及び負極集電体層 2 A の各材料をペースト化する。図 2 に示す例の場合は、正極集電体 11 を Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物 13 で被覆した後にペースト化する。図 3 に示す例の場合は、中間層 1 D を構成する材料もペースト化する。

[0060] 各材料をペースト化する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ビヒクルに各材料の粉末を混合してペーストを得る方法が用いられる。ここで、ビヒクルとは、液相における媒質の総称である。ビヒクルには、溶媒やバインダーが含まれる。

[0061] 次に、グリーンシートを作製する。グリーンシートは、それぞれの材料毎に作製されたペーストを PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムなどの基材上に塗布し、必要に応じて乾燥させた後、基材を剥離して得られるものである。ペーストの塗布方法は、特に限定されるものではなく、例えば、スクリーン印刷や塗布、転写、ドクターブレードなどの公知の方法を用いることができる。

[0062] 次に、それぞれの材料毎に作製されたグリーンシートを、所望の順序及び積層数で積み重ねて積層シートを作製する。グリーンシートを積層する際は

、必要に応じてアライメントや切断などを行う。例えば、並列型又は直並列型の電池を作製する場合には、正極集電体層 1 A の端面と負極集電体層 2 A の端面とが一致しないようにアライメントを行い、それぞれのグリーンシートを積み重ねる。

[0063] 積層シートは、正極ユニット及び負極ユニットを作製し、これらのユニットを積層する方法を用いて作製してもよい。正極ユニットは、固体電解質層 3、正極活物質層 1 B、正極集電体層 1 A、及び正極活物質層 1 B が、この順で積層された積層シートである。図 3 に示す例の場合は、正極集電体層 1 A と正極活物質層 1 B との間に中間層 1 D を積層する。負極ユニットは、固体電解質層 3、負極活物質層 2 B、負極集電体層 2 A、及び負極活物質層 2 B が、この順で積層された積層シートである。正極ユニットの固体電解質層 3 と、負極ユニットの負極活物質層 2 B とが向かい合うように、又は、正極ユニットの正極活物質層 1 B と、負極ユニットの固体電解質層 3 とが向かい合うように積層する。

[0064] 次に、作製した積層シートを一括して加圧し、各層の密着性を高める。加圧は、例えば、金型プレス、温水等方圧プレス（W I P）、冷水等方圧プレス（C I P）、静水圧プレス等で行うことができる。加圧は、加熱しながら行うことが好ましい。圧着時の加熱温度は、例えば 40～95℃とする。次いで、ダイシング装置を用いて加圧後の積層体を切断し、チップ化する。そして、チップに対して脱バインダー処理及び焼成することで、焼結体からなる積層体 4 が得られる。

[0065] 脱バインダー処理は、焼成工程とは別の行程として行うことができる。脱バインダー工程を行うと、焼成工程の前にチップ内に含まれるバインダー成分が加熱分解され、焼成工程においてバインダー成分が急激に分解することを抑制できる。脱バインダー工程は、例えば、大気雰囲気下で、300～800℃の温度で、0.1～10時間加熱することで、行われる。脱バインダー工程の雰囲気は、正極、負極及び固体電解質を構成している材料が酸化還元しない、又は、し難い酸素分圧環境下であり、正極、負極及び固体電解質

を構成している材料と雰囲気ガスが反応しないように、ガス種を任意に選択できる。例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、窒素水素混合雰囲気、水蒸気雰囲気ならびにそれらを混合した雰囲気で行ってもよい。

[0066] 焼成工程は、例えば、セラミック台に、チップを載置し行う。焼成は、例えば、大気雰囲気下で600～1000℃に加熱することにより行う。焼結工程の雰囲気は、正極、負極及び固体電解質を構成している材料が酸化還元しない、又は、し難い酸素分圧環境下であり、正極、負極及び固体電解質を構成している材料と雰囲気ガスが反応しないように、ガス種を任意に選択できる。例えば、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、窒素水素混合雰囲気、水蒸気雰囲気ならびにそれらを混合した雰囲気で行ってもよい。

[0067] また、焼結した積層体4（焼結体）をアルミナなどの研磨材とともに円筒型の容器に入れ、バレル研磨してもよい。これにより積層体の角の面取りをすることができる。研磨は、サンドブラストを用いて行ってもよい。サンドブラストは、特定の部分のみを削ることができるため好ましい。

[0068] 作製された積層体4の互いに対向する側面に、端子電極5、6を形成する。端子電極5、6はそれぞれ、スパッタリング法、ディッピング法、スクリーン印刷法、スプレーコート法などの手段を用いて形成することができる。以上のような工程を経ることによって、全固体電池10を作製できる。端子電極5、6を所定の部分にのみ形成する場合は、テープ等でマスキングして、上記処理を行う。

[0069] 本実施形態に係る全固体電池は、サイクル特性に優れる。この原因は明確ではないが、Li遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物13が充放電時のAgの酸化を防ぐ被膜として機能するためと考えられる。正極に含まれるAgは、3.84V以上の電位で酸化される。Agの酸化の反応にエネルギーが使用されることは、全固体電池の充放電反応以外の反応にエネルギーが消費されることであり、エネルギー効率が悪い。正極集電体11と正極活物質12との間に、Li遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物13を予め形成しておくこと、Agの酸化を抑制できる。その結果、全固体電池のサ

イクル特性が向上すると考えられる。

[0070] 以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

実施例

[0071] 「実施例 1」

(正極ペーストの作製)

まず Ag 粉末と Pd 粉末とを体積比で、Ag 粉末 : Pd 粉末 = 80 : 20 となるように準備した。次いで、Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物となる AgCoO₂ 粉末を準備した。ついで、これらの粉末をメカノケミカル反応装置 (ホソカワミクロン株式会社製、製品名 : 循環型メカノフュージョン (登録商標) システム AMS) に投入した。そして、AgPd 粉末の表面に、AgCoO₂ 被膜を、メカノケミカル反応で形成した。そして、この粉末と正極活物質である LiCoO₂ とを体積比 50 : 50 で混合した粉末に、エチルセルロースとジヒドロターピネオールとを加えて、混合し、正極集電体層ペーストを作製した。エチルセルロースはバインダーであり、ジヒドロターピネオールは溶媒である。

[0072] 正極活物質層ペーストは、LiCoO₂ に、エチルセルロースとジヒドロターピネオールとを加えて、混合して作製した。LiCoO₂ は、正極活物質である。

[0073] (固体電解質層ペーストの作製)

Li₂CO₃ と SiO₂ と Li₃PO₄ を出発材料として、これらをモル比 2 : 1 : 1 で混合した。混合は、水を分散媒としてボールミルを用いて 16 時間湿式混合した。混合したものを 950℃ で 2 時間仮焼きし、Li_{3.5}Si_{0.5}P_{0.5}O₄ を作製した。

そして、この仮焼粉末 100 質量部、エタノール 100 質量部、トルエン 200 質量部をボールミルに加えて湿式混合した。そして、ポリビニルプチラ

ール系バインダー 16 部とフタル酸ベンジルブチル 4.8 質量部をさらに投入、混合し、固体電解質層ペーストを作製した。

[0074] (負極ペーストの作製)

負極ペーストは、Ag と Pd と $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ とを体積比で、40 : 10 : 50 の割合で混ぜた粉末を用いた。この粉末に、エチルセルロースとジヒドロターピネオールとを加えて、混合した。Ag は、負極集電体及び負極活物質として機能する。Ag が負極活物質として機能することで、全固体電池の出力電圧が 3.8 V 近くになる。

[0075] (全固体電池の作製)

次いで、正極ユニット及び負極ユニットを以下の手順で作製した。まず、上記の固体電解質層シート上に、スクリーン印刷を用いて、正極活物質層ペーストを厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ で印刷した。次に、印刷した正極活物質層ペーストを 80°C で 5 分間乾燥した。そして乾燥後の正極活物質層ペースト上に、スクリーン印刷を用いて、正極集電体層ペーストを厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ で印刷した。次に、印刷した正極集電体層ペーストを 80°C で 5 分間乾燥した。そして、乾燥後の正極集電体層ペースト上に、スクリーン印刷を用いて、正極活物質層ペーストを厚さ $5\text{ }\mu\text{m}$ で再度印刷し、乾燥した。その後、PET フィルムを剥離した。このようにして、固体電解質層の主面に、正極活物質層／正極集電体層／正極活物質層がこの順で積層された正極ユニットを得た。

[0076] 次いで、固体電解質層の主面に負極ペーストを厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ で印刷した。次に、印刷した負極ペーストを 80°C で 5 分間乾燥した。この手順で負極ユニットを作製した。

[0077] 次いで、固体電解質層シートを 5 枚重ねた固体電解質ユニットを作製した。積層体は、電極ユニット 50 枚（正極ユニット 25 枚、負極ユニット 25 枚）を、固体電解質ユニット挟むように、交互に積み重ねて作製した。このとき、奇数枚目の電極ユニット一方の端面にのみ延出し、偶数枚目の電極ユニットが反対側の端面にのみ延出するように、各ユニットをずらして積み重ねた。この積み重ねられたユニットの上に、固体電解質層シートを 6 枚積み

重ねた。その後、これを熱圧着により成形した後、切断して積層チップを作製した。その後、積層チップを同時焼成して積層体を得た。同時焼成は、大気雰囲気中で昇温速度 $200^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ で焼成温度 800°C まで昇温して、その温度に2時間保持し、焼成後は自然冷却した。

[0078] 公知の方法により、焼結した積層体（焼結体）に端子電極5、6をつけて、全固体電池を作製した。そして作製した全固体電池の断面を走査型電子顕微鏡で確認し、Li遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚を測定した。実施例1のLi遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $0.01\mu\text{m}$ であった。また、各層の体積比は、焼結前のペースト状態と、焼結後の状態で変化はなかった。Agは、Ag単体で存在するものとAgPd合金の含有元素として含まれるものがある。

[0079] そして同条件で作製した全固体電池のサイクル特性を測定した。サイクル特性は、第1外部端子及び第2外部端子を対向するようにスプリングプローブで挟み込み、温度 60°C の条件下で、充放電試験を繰り返すことで行った。測定条件は、充電及び放電時の電流はいずれも $100\mu\text{A}$ 、充電時及び放電時の終止電圧をそれぞれ 3.9V 、 0V とした。放電容量が安定した10回目の放電時の容量を初回放電容量とした。またサイクル特性は、500サイクル目の放電容量を10回目の放電容量で割って求めた。

[0080] 「実施例2～5」

実施例2～5は、Li遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚を変えた点が実施例1と異なる。Li遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、メカノケミカル反応を行う際に添加する AgCoO_2 の量を増やすことで制御した。

実施例2のLi遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $0.1\mu\text{m}$ であった。実施例3のLi遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $0.5\mu\text{m}$ であった。実施例4のLi遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $1.0\mu\text{m}$ であった。実施例5のLi遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $2.0\mu\text{m}$ であった。その

他の条件は、実施例 1 と同様にして、サイクル特性を求めた。

[0081] 「実施例 6」

実施例 6 は、正極集電体層ペースト及び正極活物質層ペーストに含まれる正極活物質を LiCoO_2 から LiMn_2O_4 に変えた点が実施例 1 と異なる。その他の条件は、実施例 1 と同様にして、サイクル特性を求めた。

[0082] 「実施例 7」

実施例 7 は、正極集電体層ペースト及び正極活物質層ペーストに含まれる正極活物質を LiCoO_2 から LiMn_2O_4 に変え、 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物となる AgCoO_2 を AgMn_2O_4 に変えた点が実施例 1 と異なる。その他の条件は、実施例 1 と同様にして、サイクル特性を求めた。

[0083] 「実施例 8」

実施例 8 は、 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物となる AgCoO_2 を AgMn_2O_4 に変えた点が実施例 1 と異なる。その他の条件は、実施例 1 と同様にして、サイクル特性を求めた。

[0084] 「実施例 9」～「実施例 10」

実施例 9 は、 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚を変えた点が実施例 1 と異なる。 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、メカノケミカル反応を行う際に添加する AgCoO_2 の量を増やすことで制御した。

実施例 9 の Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $0.009\ \mu\text{m}$ であった。実施例 10 の Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $2.1\ \mu\text{m}$ であった。

[0085] 「実施例 11」～「実施例 14」

実施例 11 は、正極活物質と正極集電体との接触率を変えた点が実施例 1 と異なる。正極活物質と正極集電体との接触率は、メカノケミカル反応を行う際の時間を変えることで調整した。具体的には、メカノケミカル反応を行う際の時間を短くすることにより、 AgPd 粉末の表面と接触して形成され

る AgCoO_2 被膜の量を少なくすることで、正極活物質と AgCoO_2 被膜に被覆されていない正極集電体との接触率は増大した。逆に、メカノケミカル反応を行う際の時間を長くすることにより、 AgPd 粉末の表面と接触して形成される AgCoO_2 被膜の量を多くすることで、正極活物質と AgCoO_2 被膜に被覆されていない正極集電体との接触率は減少した。

実施例 9 の Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $0.009\ \mu\text{m}$ であった。実施例 10 の Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $2.1\ \mu\text{m}$ であった。

[0086] 「実施例 15」～「実施例 18」

実施例 15 は、正極集電体を AgPd から Ag に変えた点が実施例 1 と異なる。実施例 16～18 は、 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚を変えた点が実施例 15 と異なる。 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、メカノケミカル反応を行う際に添加する AgCoO_2 の量を増やすことで制御した。

実施例 15 の中 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $0.01\ \mu\text{m}$ であった。実施例 16 の Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $0.1\ \mu\text{m}$ であった。実施例 17 の Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $0.5\ \mu\text{m}$ であった。実施例 18 の Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物の膜厚は、 $1.0\ \mu\text{m}$ であった。その他の条件は、実施例 1 と同様にして、サイクル特性を求めた。

[0087] 「比較例 1」

比較例 1 は、 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物を形成せず、正極集電体層ペースト及び正極活物質層ペーストに含まれる正極活物質を LiCoO_2 から LiMn_2O_4 に変えた点が実施例 1 と異なる。その他の条件は、実施例 1 と同様にして、サイクル特性を求めた。

[0088] 「比較例 2」

比較例 2 は、 Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物を形成しな

かった点が実施例 1 と異なる。その他の条件は、実施例 1 と同様にして、サイクル特性を求めた。

[0089] 「比較例 3」

比較例 3 は、Li 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物を形成しなかった点が実施例 15 と異なる。その他の条件は、実施例 15 と同様にして、サイクル特性を求めた。

[0090] 実施例 1 ～ 18 及び比較例 1 ～ 3 の結果を以下の表 1 にまとめた。

[0091]

[表1]

	正極集電体層						正極活物質と 正極集電体 との 接触率	固体 電解質層 組成	負極 組成と質量比	500サイクル 後の 容量維持率 (%)
	正極集電体		中間酸化物		正極活物質					
	組成	厚み (μm)	組成	組成	正極活物質の 質量比 (wt%)	組成				
実施例1	Ag:Pd=80:20	AgCoO ₂	0.01	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	4.2	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	86
実施例2	Ag:Pd=80:20	AgCoO ₂	0.1	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	4	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	89
実施例3	Ag:Pd=80:20	AgCoO ₂	0.5	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	4.1	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	90
実施例4	Ag:Pd=80:20	AgCoO ₂	1.0	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	4.2	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	89
実施例5	Ag:Pd=80:20	AgCoO ₂	2.0	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	4	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	91
実施例8	Ag:Pd=80:20	AgMn ₂ O ₄	0.01	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	4	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	78
実施例9	Ag:Pd=80:20	AgCoO ₂	0.009	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	4.3	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	75
実施例10	Ag:Pd=80:20	AgCoO ₂	2.1	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	4.2	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	79
実施例11	Ag:Pd=80:20	AgCoO ₂	0.01	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	9.7	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	86
実施例12	Ag:Pd=80:20	AgCoO ₂	0.01	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	0.8	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	86
実施例13	Ag:Pd=80:20	AgCoO ₂	0.01	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	0.07	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	71
実施例14	Ag:Pd=80:20	AgCoO ₂	0.01	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	10.4	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	70
実施例15	Ag	AgCoO ₂	0.01	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	4.3	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	73
実施例16	Ag	AgCoO ₂	0.1	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	4.4	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	77
実施例17	Ag	AgCoO ₂	0.5	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	4.2	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	71
実施例18	Ag	AgCoO ₂	1.0	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	4.3	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	74
比較例2	Ag:Pd=80:20	—	—	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	—	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	50
比較例3	Ag	—	—	LiCoO ₂	50	LiCoO ₂	—	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	43
実施例6	Ag:Pd=80:20	AgCoO ₂	0.01	LiMn ₂ O ₄	50	LiMn ₂ O ₄	4.4	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	70
実施例7	Ag:Pd=80:20	AgMn ₂ O ₄	0.01	LiMn ₂ O ₄	50	LiMn ₂ O ₄	4.3	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	83
比較例1	Ag:Pd=80:20	—	—	LiMn ₂ O ₄	50	LiMn ₂ O ₄	—	Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄	Ag:Pd:Li ₃ Si _{0.5} P _{0.5} O ₄ =40:10:50	40

[0092] 実施例1～18は、比較例1～3と比較して、サイクル特性に優れていた。これは、Li遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物（酸化物）が充

放電時における A g の酸化を抑制したためと考えられる。

産業上の利用可能性

[0093] 従来のものよりも全固体電池のサイクル特性を向上させることができる。

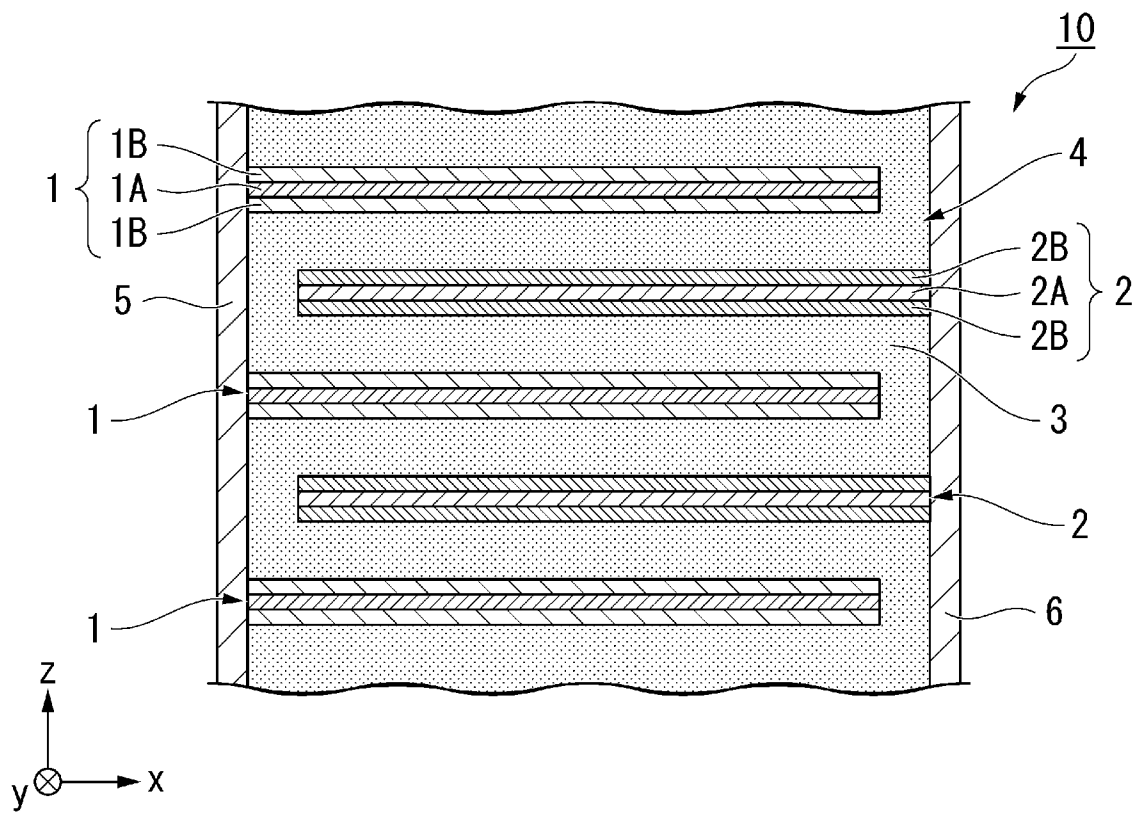
符号の説明

- [0094]
- 1 正極
 - 1 A、1 C 正極集電体層（第 1 層）
 - 1 B 正極活物質層（第 2 層）
 - 1 D 中間層
 - 2、2 C 負極
 - 2 A 負極集電体層
 - 2 B 負極活物質層
 - 3 固体電解質層
 - 4 積層体
 - 5、6 端子電極
 - 1 0 全固体電池
 - 1 1 正極集電体（A g を含む化合物）
 - 2 1 負極集電体
 - 1 2 正極活物質（L i 遷移金属酸化物）
 - 1 3 L i 遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物（酸化物）
 - 2 2 負極活物質
 - 2 3 固体電解質

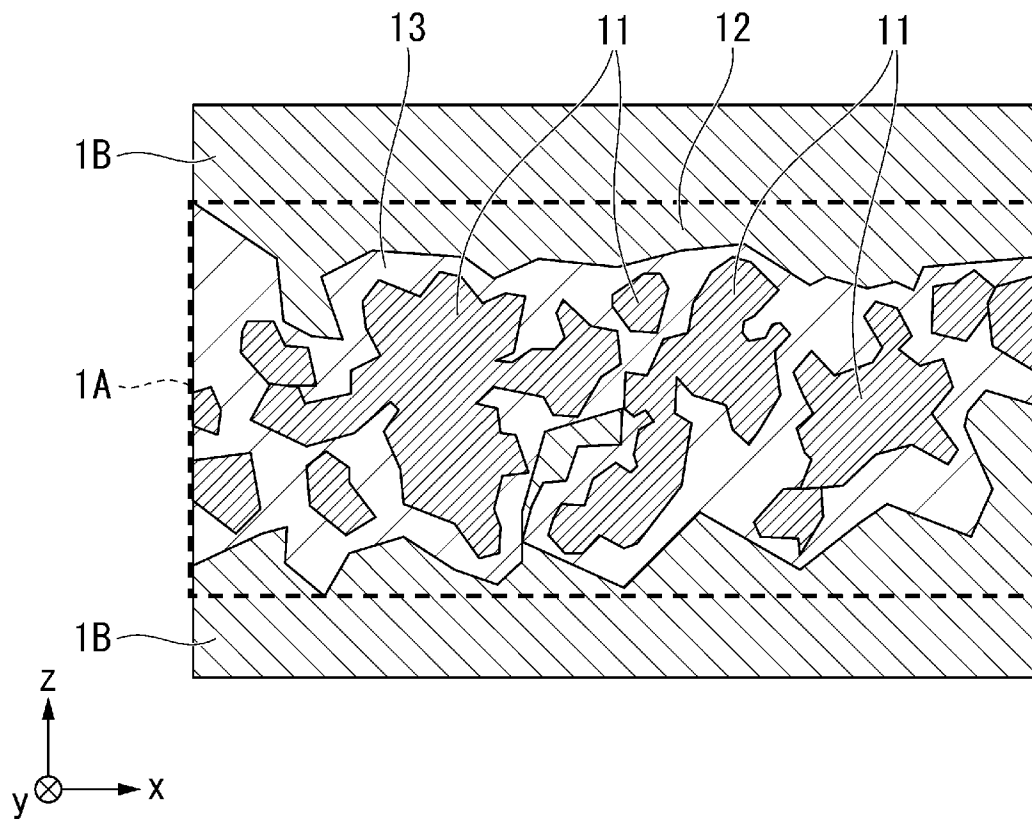
請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に固体電解質層と、を有する焼結体を備え、
- 前記正極は、A gを含む化合物と、L i含有遷移金属酸化物と、前記L i遷移金属酸化物と異なる組成を有する酸化物とを有し、
- 前記酸化物は、A gを含み、
- 前記A gを含む化合物と前記L i遷移金属酸化物との少なくとも一部は、前記酸化物を介して前記正極の内部に存在する、全固体電池。
- [請求項2] 前記酸化物は、前記L i遷移金属酸化物を構成する遷移金属元素を含む、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項3] 前記A gを含む化合物と、前記L i遷移金属酸化物との少なくとも一部を介する前記酸化物の最小厚みが0.01 μ m以上2.0 μ m以下である、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項4] 前記正極の断面における、前記L i遷移金属酸化物と前記A gを含む化合物との接触率が0.1%以上10%以下である、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項5] 前記A gを含む化合物が、A gまたはA g/P dから選択されるいずれかである、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項6] 前記正極は、第1層と、前記第1層の少なくとも一方の主面に第2層を備え、
- 前記第1層は、前記A gを含む化合物と、前記L i含有遷移金属酸化物と、前記酸化物とを備える、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項7] 前記第2層は、前記L i遷移金属酸化物を含む、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項8] 前記第1層と、前記第2層は、同じ組成を有するL i遷移金属酸化物を含む、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項9] 前記正極はコバルト酸リチウムを含む、請求項1に記載の全固体電池。

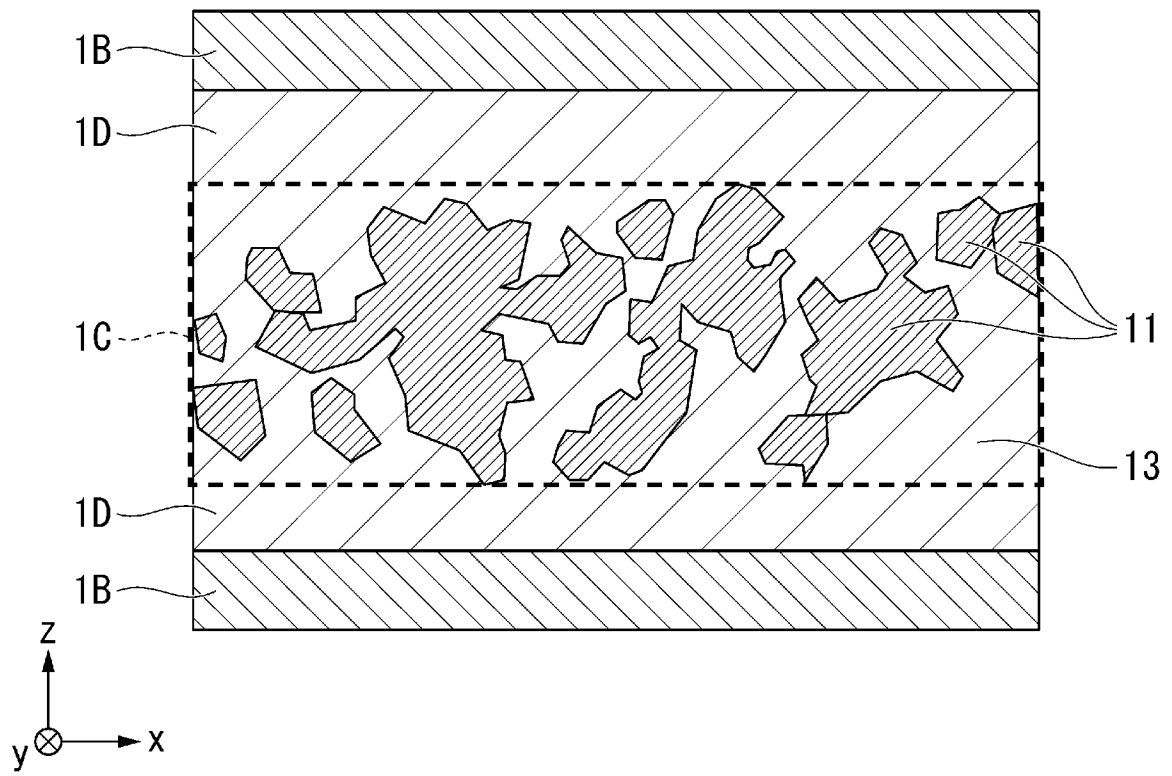
[図1]



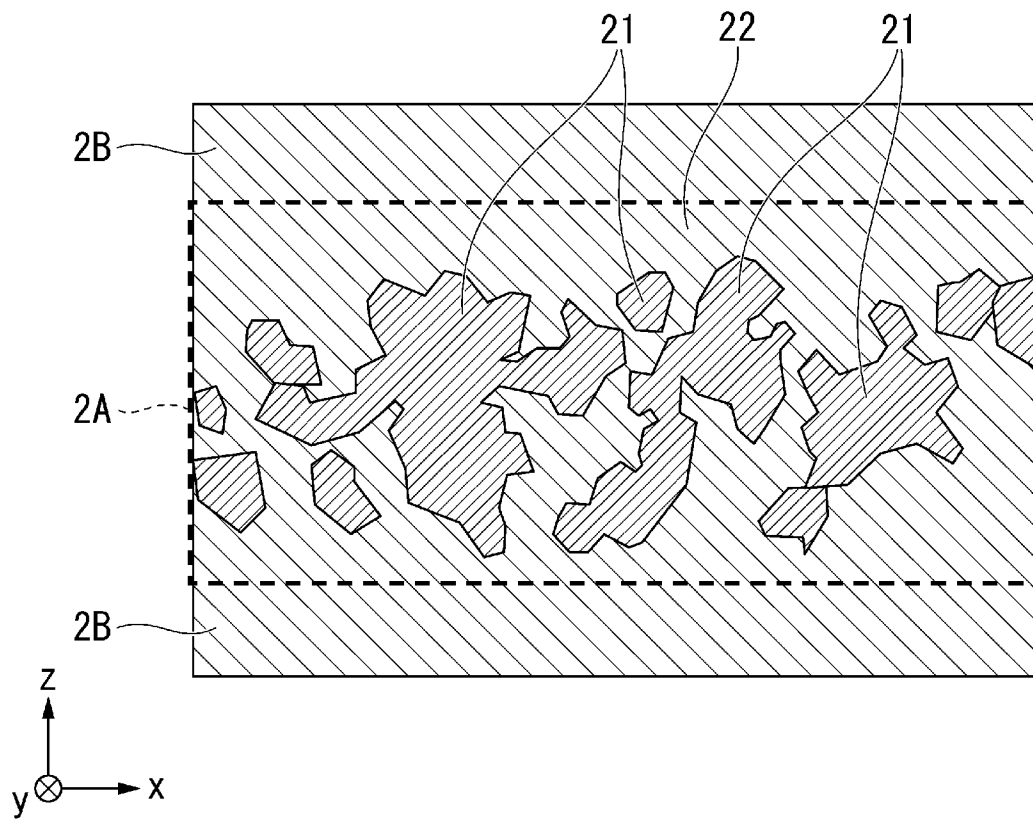
[図2]



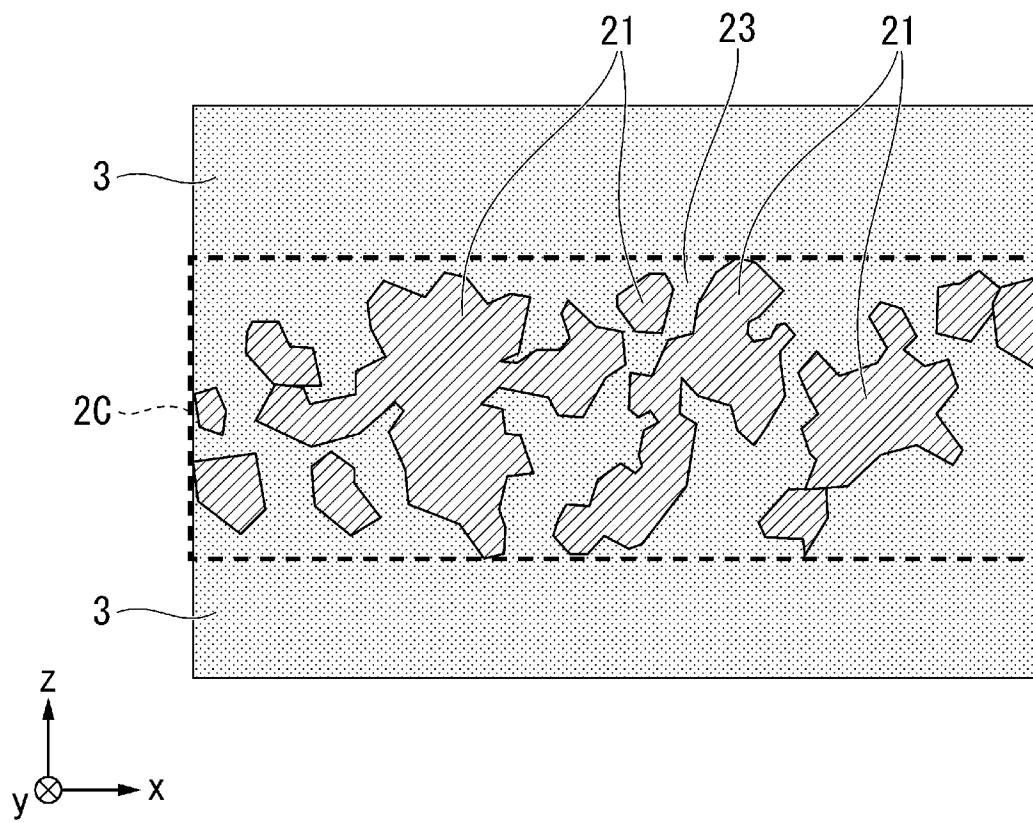
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/036665

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 10/0562**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)n
 FI: H01M4/13; H01M4/66 A; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z

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)

H01M4/13; H01M4/66; H01M10/052; H01M10/0562; H01M4/62

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2007/135790 A1 (INCORPORATED NATIONAL UNIVERSITY IWATE UNIVERSITY) 29 November 2007 (2007-11-29)	1-9
A	WO 2008/099468 A1 (INCORPORATED NATIONAL UNIVERSITY IWATE UNIVERSITY) 21 August 2008 (2008-08-21)	1-9
A	US 6599662 B1 (MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 29 July 2003 (2003-07-29)	1-9
A	US 6159636 A (THE GILLETTE COMPANY) 12 December 2000 (2000-12-12)	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

04 November 2022

Date of mailing of the international search report

22 November 2022

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/JP2022/036665

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2007/135790	A1	29 November 2007	US	2009/0202912	A1	
				EP	2058892	A1	
				CN	101461087	A	
				KR	10-2009-0030271	A	
WO	2008/099468	A1	21 August 2008	US	2010/0003592	A1	
				CN	101622749	A	
				KR	10-2010-0015310	A	
US	6599662	B1	29 July 2003	WO	2000/041256	A1	
US	6159636	A	12 December 2000	JP	2000-508289	A	
				WO	1997/037934	A1	
				EP	892762	A1	
				KR	10-2000-0005432	A	
				CN	1218443	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)n FI: H01M4/13; H01M4/66 A; H01M10/0562; H01M10/052; H01M4/62 Z										
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）） H01M4/13; H01M4/66; H01M10/052; H01M10/0562; H01M4/62										
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年
日本国実用新案公報	1922 - 1996年									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022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 2007/135790 A1（国立大学法人岩手大学）29.11.2007（2007 - 11 - 29）	1-9								
A	WO 2008/099468 A1（国立大学法人岩手大学）21.08.2008（2008 - 08 - 21）	1-9								
A	US 6599662 B1（MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY）29.07.2003（2003 - 07 - 29）	1-9								
A	US 6159636 A（THE GILLETTE COMPANY）12.12.2000（2000 - 12 - 12）	1-9								
☐ 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。										
<table border="0"> <tr> <td> * 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 “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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 “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						
* 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 “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 04.11.2022	国際調査報告の発送日 22.11.2022									
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） 前田 寛之 4X 2930 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/JP2022/036665

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2007/135790	A1	29.11.2007	US	2009/0202912	A1	
				EP	2058892	A1	
				CN	101461087	A	
				KR	10-2009-0030271	A	
WO	2008/099468	A1	21.08.2008	US	2010/0003592	A1	
				CN	101622749	A	
				KR	10-2010-0015310	A	
US	6599662	B1	29.07.2003	WO	2000/041256	A1	
US	6159636	A	12.12.2000	JP	2000-508289	A	
				WO	1997/037934	A1	
				EP	892762	A1	
				KR	10-2000-0005432	A	
				CN	1218443	A	