

(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7月18日(18.07.2024)



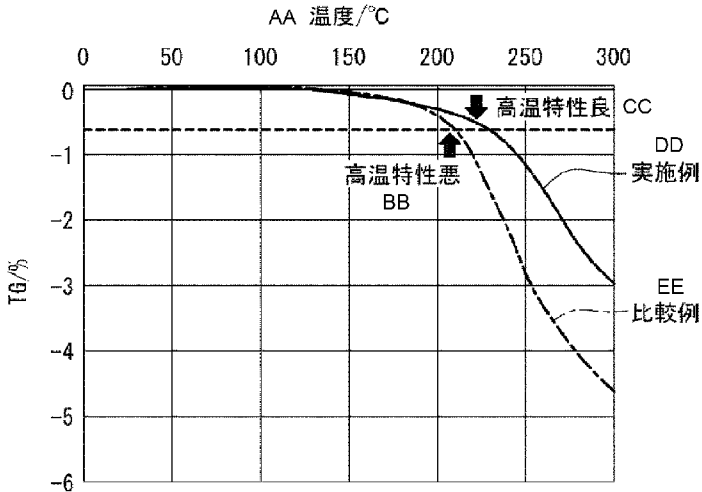
(10) 国際公開番号

WO 2024/150604 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0562 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/045081
- (22) 国際出願日: 2023年12月15日(15.12.2023)
- (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 2023-004053 2023年1月13日(13.01.2023) 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: 岩根 伸之 (IWANE, Nobuyuki); 〒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).
初貝 俊哉 (HATSUGAI, Shunya); 〒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(YAMAOKA, 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, 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,

(54) Title: SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電池



AA Temperature
BB Bad high-temperature characteristics
CC Good high-temperature characteristics
DD Example
EE Comparative example

(57) Abstract: Provided is a solid-state battery comprising a positive electrode layer including: a positive electrode active material containing Li; and a solid electrolyte. When the lithium desorption amount of the positive electrode active material is 40%, the thermal weight reduction starting temperature, at which the weight of the positive electrode active material is reduced by at least 0.67%, is not less than 220 ° C but less than 485 ° C. The solid electrolyte contains lithium borosilicate glass.



WO 2024/150604 A1

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))
-

(57) 要約：Li を含有する正極活物質、および固体電解質を含む正極層を備え、前記正極活物質のリチウム脱離量が40%の状態において、前記正極活物質の重量が0.67%以上減少する熱重量減少開始温度が220℃以上485℃未満であり、前記固体電解質がホウケイ酸リチウムガラスを含む、固体電池が提供される。

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。

[0004] 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。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第5211721号公報

特許文献2：特開2021-516424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、固体電池中の正極活物質として、結晶構造を有するリチウム遷移金属酸化物、リチウム複合遷移金属酸化物を用いることができる（特許文献1および2参照）。この点につき、固体電池は高温条件下で用いられる場合があるところ、かかる高温条件下では、上記の正極活物質の結晶構造が

リチウムの脱離により不安定となり、これに起因して、高温条件下における固体電池の電池特性が劣化する虞がある。

[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、高温条件下においてもより好適な電池特性を有することが可能な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 を含有する正極活物質、および固体電解質を含む正極層を備え、
前記正極活物質のリチウム脱離量が40%の状態において、前記正極活物質の重量が0.67%以上減少する熱重量減少開始温度が220℃以上485℃未満であり、前記固体電解質がホウケイ酸リチウムガラスを含む、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、高温条件下においてもより好適な電池特性を有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。

[図3]図3は、本発明の一実施形態に係る固体電池における正極活物質の加熱温度と熱重量変化（減少）率との関係をグラフである。

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（端的にいえば、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が可能な、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)

正極層 10Aにおける固体電解質の含有量は、特に限定されず、通常は、正極層の全量に対して、10～50質量%、特に好ましくは20～40質量%である。正極層は2種以上の固体電解質を含んでもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0023] (負極層)

負極層に含まれる負極活物質としては、例えば、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元素を含む酸化物、黒鉛などの炭素材料、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、ならびに、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。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、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、および/または $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 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、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、および/または LiCuPO_4 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。

[0024] また、ナトリウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質としては、ナシコン型構造を有するナトリウム含有リン酸化合物、オリビン型構造を有するナトリウム含有リン酸化合物、および、スピネル型構造を有するナトリ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1種が挙げられる。

[0025] 正極層および/または負極層は、導電性材料を含んでもよい。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種を挙げるができる。

[0026] さらに、正極層および/または負極層は、焼結助剤を含んでもよい。

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。

[0027] 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 μm 以上50 μm 以下、特に5 μm 以上30 μm 以下であってよい。

[0028] (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。

[0029] 正極集電層を構成する正極集電体および負極集電層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よい。

[0030] 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。

[0031] (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。

[0032] 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。

[0033] 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。

[0034] (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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] (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 が対を成すように設けられている。より具体的には、正極層 10A と接続された正極側の端子 40A と、負極層 10B と接続された負極側の端子 40B とが対を成すように設けられている。端子 40A、40B 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 (40A、40B) 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。

[0039] 端子 40 (40A、40B) 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 10A 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 (40A、40B) 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。

[0040] (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。

[0041] 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。

[0042] [本発明の固体電池の特徴]

本願発明者は、固体電池を高温条件下で用いる場合においてもより好適な電池特性を有することが可能とす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、固体電池を構成する正極層に着目した上で、その解決を図るに至っている。具体的には、本願発明者は、正極層において特定の材料組成の固体電解質が含まれることを前提として、Li（リチウム）を含む正極活物質の熱重量減少開始温度が高温条件下での電池特性（即ち、高温耐性）に相関し得ることを新たに見出した。

[0043] 図3は、本発明の一実施形態に係る固体電池における正極活物質の加熱温度と熱重量変化（減少）率との関係をグラフである。図3に示すように、正極活物質の加熱温度を上げていくと、所定の温度以上から正極活物質の熱重量変化（減少）率が増すことが分かる。また、同図には、この熱重量減少が開始する温度（即ち、熱重量減少開始温度）が異なる2つのTG（Thermogravimetry;熱重量測定）曲線（実施例1に関するTG曲線と比較例1に関するTG曲線）が示される。後述する実施例の欄からも分かるように、この熱重量減少開始温度が正極層に含まれる正極活物質および固体電解質の材料組成の違いにより異なり、この異なる熱重量減少開始温度が高温条件下での電池特性と相関関係があり得る。

[0044] 本発明では、これらの特徴に基づき、正極層に関して、特定の材料組成の固体電解質が含まれるという条件下で、この熱重量減少開始温度が特定の範囲の正極活物質、特に特定の下限值以上の正極活物質が好適に選択される。

[0045] 具体的には、本発明では、正極層に関して、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスが含まれるという条件下で、正極活物質のリチウム脱離量が

40%の状態（即ち、正極活物質のLi量が40%脱離した状態）にて、重量が0.67%以上減少する熱重量減少開始温度が220℃以上485℃未満である正極活物質が選択され得る。本発明では、固体電池に上記特徴を有する正極層が選択されることで、高温条件下でより好適な電池特性を有することが可能となっている。即ち、高温耐性により優れた固体電池が供され得る。

[0046] 具体的には、上述のような特徴を有する正極層を備える固体電池では、高温（例えば、80℃～200℃の温度範囲）条件下にさらされた場合においても、抵抗値および／または電池容量などの電池特性の劣化がより好適に抑制され得る。したがって、本発明の固体電池が高温条件下においても好適に使用可能となり得る。

[0047] 本発明において、正極活物質の熱重量減少開始温度の下限値（220℃以上）は固体電池の高温耐性の維持に資するものあり、上限値（485℃未満）は正極活物質の電子伝導度の低下抑制の観点に基づくものである。なお、固体電池の高温耐性の維持と正極活物質の電子伝導度の低下抑止とを好適に両立させる観点から、熱重量減少開始温度の上限値は350℃以下であり得る。

[0048] なお、正極活物質の熱重量減少開始温度は、熱重量・示差熱同時測定装置（：リガク社製、装置型番：TG8120）を用いて測定することができる。具体的には、この装置に試料（正極層等）をセットし、所定の速度で窒素フローしながら所定の昇温速度の条件下で加熱して、重量が0.67%以上減少する正極活物質の熱重量減少開始温度を測定する。この装置において、試料を昇温させていくと、所定の温度値から正極層に含まれる正極活物質の重量変化がおきる。この重量変化がおこると、この測定装置におけるメインビームが傾き、その動きを元に戻すようにコイルに流す電流を制御する。流した電流は重量変化に対応するため、電流の変動挙動を重量変化として出力し、それによって上記の正極活物質の熱重量減少開始温度を把握することができる。

[0049] 本明細書でいう「正極活物質のリチウム脱離量が40%の状態」とは、正極

活物質のリチウム含有量に対するリチウムの脱離量を100分率で表した際に、リチウム脱離量が40%である状態のことを指す。換言すれば、「正極活物質のリチウム脱離量が40%の状態」とは、未充電状態の電池における正極活物質のリチウム含有量を100%として、正極活物質のリチウム含有量が60%である状態を意味する。例えば、「正極活物質のリチウム脱離量が40%の状態」とは、満放電時の電池における正極活物質の含有リチウム量から、40%のリチウムが引き抜かれた充電状態であり得る。なお、正極活物質内のLiの引き抜き状態についてはXRDを用いて測定可能である。

[0050] なお、本発明において、正極層に含まれる正極活物質のリチウム脱離量が40%の状態における正極活物質の熱重量減少開始温度を評価している理由は以下のとおりである。固体電池の充電時においては、リチウムが引き抜かれることで、正極活物質の結晶構造が不安定になり得るところ、この不安定化は、正極活物質のLi量が40%脱離した充電状態から見られ、とりわけ高温での電池使用条件下において顕著となり得る。かかる結晶構造の不安定化に伴い、高温条件下において正極活物質のLi量が40%脱離した状態では、固体電池の劣化が進行しやすくなり得る。以上のことから、正極活物質のLi量が40%脱離した状態における正極活物質の熱重量減少開始温度を評価している。

[0051] 上記のリチウム脱離量は、XRD分析によって定量できる。代替的には、正極活物質および負極活物質の初回充放電効率および目付量に基づき、固体電池の充電量から算出することも可能である。

[0052] 正極層に含まれ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、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。このような固体電解質は比較的高い熱安定性を有するため、正極層に含有されることで、高温条件下における固体電池の電池特性の劣化をより好適に抑制可能であり得る。

[0053] また、ホウケイ酸リチウム系ガラスは、リチウム、ケイ素、ホウ素、酸素

の他に、1種類以上のさらなる元素が添加されていてもよい。例えば、ホウケイ酸リチウム系ガラスは元素周期表の1、2族元素および14～17族元素から成る群から選択される少なくとも1つの元素をさらに含んでいてもよい。ホウケイ酸リチウム系ガラスに含まれる元素のそれぞれの含有量は、例えば、誘導結合プラズマ発光分光分析法（ICP-AES）などを用いてガラスセラミックス系固体電解質を分析することで測定できる。

[0054] 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。

[0055] 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、 $Li_xM_y(P O_4)_3$ ($1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ 、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、 $Li_{1.2}Al_{0.2}Ti_{1.8}(P O_4)_3$ 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、 $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$ 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、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 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。

[0056] ガラス系固体電解質は、例えば、酸化物系ガラス材などがある。例えば、ホウケイ酸リチウムガラスを除くガラス系固体電解質としては、 $30Li_2S$

・ $26\text{B}_2\text{S}_3 \cdot 44\text{LiI}$ 、 $63\text{Li}_2\text{S} \cdot 36\text{SiS}_2 \cdot 1\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $57\text{Li}_2\text{S} \cdot 38\text{SiS}_2 \cdot 5\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $70\text{Li}_2\text{S} \cdot 30\text{P}_2\text{S}_5$ および $50\text{Li}_2\text{S} \cdot 50\text{GeS}_2$ などがある。

[0057] 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 $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)$ などである。

[0058] 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、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もよい。例えば、本発明の固体電池の正極層には、固体電解質として、ホウケイ酸リチウムガラスおよびLiとLaとZrを含む酸化物（LiLaZr系酸化物に対応）が含まれていてよい。本願発明者らは、正極層が、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスを少なくとも含む場合、正極活物質は、熱安定性が比較的高いホウケイ酸リチウムガラスと優先的に界面形成し得ることを見出した。そのため、正極層に熱安定性が比較的低い固体電解質が含まれていても、ホウケイ酸リチウムガラスにより、高温条件下における正極活物質と当該熱安定性の低い固体電解質との反応を抑制可能となり得る。したがって、ホウケイ酸リチウムガラスよりも熱安定性に劣るものの、リチウムイオン伝導性に優れた他の固体電解質をさらに含むことが可能となり、高温耐性と電池性能（例えば、容量維持率など）とをより好適に両立した固体電池が得られ得る。

[0059] 正極層の固体電解質におけるホウケイ酸リチウムガラスの含有量は、特に限定されないものの、例えば、正極層における固体電解質の全量に対して、10～90質量%、30～80質量%、または40～60質量%であることができる。または、正極層の固体電解質におけるガーネット型酸化物系固体

電解質の含有量は、特に限定されないものの、例えば、正極層における固体電解質の全量に対して、0～70質量%、5～60質量%、または10～40質量%であることができる。ガーネット型酸化物系固体電解質の含有量が上述の範囲内であると、高温条件下においてもより好適に使用可能な固体電池が供され得る。

[0060] 一例としては、かかる酸化物系固体電解質は、イオン伝導度の高いLiLaZr系酸化物(LLZ)であり得る。すなわち、本発明では、熱安定性に貢献する固体電解質と、高いイオン伝導性に貢献する固体電解質との2種類以上の固体電解質が用いられ得る。これにより、高温条件下での電池特性の維持と、電池の充放電に寄与するイオン伝導性の確保とが可能となり得る。

[0061] 本発明では、上記の正極活物質としては、層状の結晶構造を有するものが用いられ得る。具体的には、上記の正極活物質は層状岩塩型の金属酸化物であり得、例えばリチウム遷移金属複合酸化物であり得る。「層状岩塩型の金属酸化物」とは、X線回折図を解析することで同定可能な層状岩塩型の結晶構造を有する金属酸化物、特にその粒子を指す。

[0062] 一例では、本発明では、正極活物質はLiとCoを含む酸化物(LCoに相当、LiCo系酸化物に対応)を含み、このLiCo系酸化物は少なくともTiを含み得る。これにより、Tiを含まない場合と比べて、正極活物質の熱重量減少開始温度を高くすることができ、高温条件下での電池特性の維持が可能となる。

[0063] また、このLiCo系酸化物は、Tiに加えMg、Al、Ni、Mn、Zr、Zn、Cu、B、P、Si、Ge、Nb、Au、およびPtからなる群から選択される少なくとも1種の元素を更に含み得る。正極活物質が少なくともTiを含むLiCo系酸化物である場合、その熱重量減少開始温度が220℃以上240℃以下であり得る。

[0064] 具体的には、本発明では、正極活物質は $\text{LiCo}_x\text{Ti}_y\alpha_z\text{O}_2$ を含み得る(式中、 $x+y+z=1$ 、 $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.01$ 、 α : Mg、Al、Ni、Mn、Zr、Zn、Cu、B、P、Si、Ge、Nb

、Au、およびPtからなる群から選択される少なくとも1種の元素)。なお、高温条件下における抵抗値の上昇および容量劣化を抑制することを考慮すると、 α は、Alおよび/またはMgであることがより好ましい。

[0065] 別例では、本発明では、正極活物質はLiとNiとCoとMnを含む酸化物(NCMに相当、LiNiCoMn系酸化物に対応)を含み得る。具体的には、正極活物質は $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ (式中、 $a+b+c \leq 1$ 、 $0.3 \leq a \leq 0.8$)であり得る。

[0066] 特に、正極活物質がTiを含むLiCo系酸化物である場合よりもLiNiCoMn系酸化物である場合に、上記の熱重量減少開始温度が高くなり得る。これにより、正極活物質がLiNiCoMn系酸化物である場合に、正極活物質の熱重量減少開始温度をより高くすることができ、高温条件下での電池特性をより好適に有することが可能となる。

[0067] [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。

[0068] (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。

[0069] 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。

- [0070] 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。
- [0071] 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。
- [0072] 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。
- [0073] 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。
- [0074] 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。
- [0075] 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。
- [0076] 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。
- [0077] 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。
- [0078] 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。
- [0079] 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。

[0080] 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。

[0081] 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。

[0082] 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。

[0083] 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。

[0084] 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。

[0085] (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℃以上にて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加圧しながら行ってよい。

[0086] 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。

[0087] (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。

[0088] 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

[0089] 以下、実施例について説明する。

[0090] <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、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスとアクリルバイ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。なお、ホウケイ酸リチウムガラスとしては、 $Li_2O : SiO_2 : B_2O_3 = 60 : 10 : 30$ (mol%比)の組成を有するものを用いた。次に、得られた混合物を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5mm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℃で10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。

[0091] (正極材層用グリーンシートの作製工程)

まず、酸化コバルト、炭酸リチウム、ニッケルおよびマンガンを混合し、焼成する固相法により $LiNiCoMn$ 系酸化物(NCMに相当)を合成し

た。具体的には、実施例1では、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を合成した。次いで、正極活物質としてかかる組成を有する LiNiCoMn 系酸化物（NCMに相当）と、固体電解質としてのホウケイ酸リチウムガラスとを、 LiNiCoMn 系酸化物：ホウケイ酸リチウムガラス＝75：25の質量比で混合した。なお、ホウケイ酸リチウムガラスとしては、 $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3=60:10:30$ （mol%比）の組成を有するものを用いた。次に、得られた混合物とアクリルバイндаとを、混合物（ LiNiCoMn 系酸化物＋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のち、これを酢酸ブチルに固形分が30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5mm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、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℃で10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。

[0092]（負極材層用グリーンシートの作製工程）

まず、負極活物質として炭素粉末（TIMCAL社製、KS6）と、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスとを、炭素粉末：ホウケイ酸リチウムガラス＝70：30の質量比で混合した。なお、ホウケイ酸リチウムガラスとしては、 $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3=60:10:30$ （mol%比）の組成を有するものを用いた。次に、得られた混合物とアクリルバイндаとを、混合物（炭素粉末＋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のち、これを酢酸ブチルに固形分が30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5mm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、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℃で10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。

[0093]（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（TIMCAL社製、KS6）と、固体電

解質としてホウケイ酸リチウムガラスとを、炭素粉末：ホウケイ酸リチウムガラス＝70：30の質量比で混合した。なお、ホウケイ酸リチウムガラスとしては、 $\text{Li}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3=60:10:30$ （mol%比）の組成を有するものを用いた。次に、得られた混合物とアクリルバイндаとを、混合物（炭素粉末＋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のち、これを酢酸ブチルに固形分が30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5mm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、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℃で10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。

[0094]（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。

[0095]（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（日本軽金属製、AHP300）と、固体電解質としてホウケイ酸リチウムガラスとを、アルミナ粒子粉末：ホウケイ酸リチウムガラス＝50：50の質量比で混合した。次に、得られた混合物とアクリルバイндаとを混合物（アルミナ粒子粉末＋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のち、これを酢酸ブチルに固形分が30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5mm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、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。

[0096]（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。

[0097] (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、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。

[0098] (積層体の焼結工程)

得られた積層体を加熱することで、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、さらに加熱することで、各グリーンシートに含まれる酸化物ガラスを焼結させた。

[0099] (端子の作製工程)

まず、導電性粒子粉末としてのAg粉末(大研化学工業)と酸化物ガラス(Bi-B系ガラス、旭硝子社製、ASF1096)とを所定の質量比で混合した。次に、得られた混合物(Ag粉末+酸化物ガラス)とアクリルバイндаとを、Ag粉末+酸化物ガラスの混合物:アクリルバイнда=70:30の質量比で混合したのち、これを酢酸ブチル溶媒に固形分が50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5mm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、導電性ペーストを得た。次に、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)にこの導電性ペーストを付着させ、焼結することにより、正極、負極端子を形成した。以上により、実施例1における固体電池を得た。

[0100] <実施例2>

実施例2では、実施例1における正極材層用グリーンシートの作製工程において、正極活物質として $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ を合成した。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。

[0101] <実施例3>

実施例3では、実施例1における正極材層用グリーンシートの作製工程に

において、正極活物質として、実施例1および2とは異なる組成を有する $\text{LiNi}_{0.72}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ を合成した。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。

<実施例4>

実施例4では、実施例1における正極材層用グリーンシートの作製工程において、酸化コバルト、炭酸リチウムおよびチタンを混合し、焼成する固相法によりチタン含有コバルト酸リチウム (LiCoO_2) を合成した。具体的には、実施例4では、正極活物質として $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ を合成した。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。

[0102] <実施例5>

実施例5では、実施例1における正極材層用グリーンシートの作製工程において、正極活物質として、実施例4とは異なる組成を有する $\text{LiCo}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$ を合成した。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。

[0103] <実施例6>

実施例6では、実施例1における正極材層用グリーンシートの作製工程において、酸化コバルト、炭酸リチウム、チタンおよびアルミニウムを混合し、焼成する固相法によりチタンとアルミニウムを含有するコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を合成した。具体的には、実施例6では、正極活物質として $\text{LiCo}_{0.985}\text{Ti}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ を合成した。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。

[0104] <実施例7>

実施例7では、実施例1における正極材層用グリーンシートの作製工程において、正極活物質として、実施例6とは異なる組成を有する $\text{LiCo}_{0.965}\text{Ti}_{0.005}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ を合成した。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。

[0105] <実施例8>

実施例 8 では、実施例 1 における正極材層用グリーンシートの作製工程において、正極活物質として、実施例 6 および 7 とは異なる組成を有する $\text{LiCo}_{0.945}\text{Ti}_{0.005}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ を合成した。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。

[0106] <実施例 9>

実施例 9 では、実施例 1 における正極材層用グリーンシートの作製工程において、酸化コバルト、炭酸リチウム、チタンおよびマグネシウムを混合し、焼成する固相法によりチタンとマグネシウムを含有するコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を合成した。具体的には、実施例 9 では、正極活物質として $\text{LiCo}_{0.985}\text{Ti}_{0.005}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ を合成した。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。

[0107] <実施例 10>

実施例 10 では、実施例 1 における正極材層用グリーンシートの作製工程において、正極活物質として、実施例 9 とは異なる組成を有する $\text{LiCo}_{0.965}\text{Ti}_{0.005}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$ を合成した。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。

[0108] <実施例 11>

実施例 11 では、実施例 1 における正極材層用グリーンシートの作製工程において、正極活物質として、実施例 9 および 10 とは異なる組成を有する $\text{LiCo}_{0.945}\text{Ti}_{0.005}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$ を合成した。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。

[0109] <実施例 12>

実施例 12 では、実施例 1 における正極材層用グリーンシートの作製工程において、正極活物質として、実施例 4 と同じ組成を有する $\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$ を合成した。その一方で、実施例 1 における各グリーンシートの作製工程において用いる固体電解質として、ホウケイ酸リチウムガラス単独ではなく、ホウケイ酸リチウムガラスと LiLaZr 系酸化物 ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)) の混合物 (ホウケイ酸リチウムガラス : LLZ = 60

: 40の質量比)を用いた。これら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。

[0110] <比較例1>

正極活物質としてチタンを含有しないコバルト酸リチウムを用いたこと以外、実施例1と同様の方法によって固体電池を製造した。

[0111] <比較例2>

固体電解質としてLiLaZr系酸化物を用いたこと以外、実施例4と同様の方法によって固体電池を製造した。LiLaZr系酸化物としては、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ を用いた。

[0112] <比較例3>

固体電解質としてLiとMnとAlを含む酸化物(LiMnAl系酸化物に対応)を用いたこと以外、実施例1と同様の方法によって固体電池を製造した。LiMnAl系酸化物としては、 $\text{LiMn}_{1.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_4$ (LMO)を用いた。

[0113] (電池特性の測定)

電池の定格容量を1Cとし、0.2Cの定電流で所定の正極電位まで充電し、正極電位に到達した後は、定電圧モードで0.01Cまで電流が絞れるまで充電を行い、インピーダンス測定を行い、初期抵抗値を求めた。その後、高温条件(105℃)にて1週間保存し、空冷によって25℃にまで徐冷した後、25℃にてインピーダンス測定を行い、0.2Cの定電流で2Vまで放電し、容量測定を行った。なお、正極電位は、正極活物質に応じて異なる電位を用いた。具体的には、正極活物質が、LiCo系酸化物(LCO)である場合には4.35V、LiNiCoMn系酸化物(NCM)である場合には4.2V、またはLiMnAl系酸化物(LMO)である場合には、4.95Vの正極電位にまで充電を実施した。

[0114] 実施例1~12、比較例1、2の固体電池について、インピーダンス測定の結果から得られた初期抵抗値を高温条件保存後の抵抗値で除することで、抵抗上昇率をそれぞれ算出した。また、同様に、容量測定の結果から、高温

条件での保存後における放電容量の劣化容量を求めた。更に、実施例 1、2、4～12、比較例 1～3 の固体電池について、容量維持率を測定した。具体的には、電池の定格容量を 1 C とし、0.2 C の定電流で上述の正極電位まで充電し、当該正極電位に到達した後は、定電圧モードで 0.01 C まで電流が絞れるまで充電を行った。その後、放電を 0.2 C の定電流で正極電位が 3 V に到達するまで行った。このような充電および放電を 1 サイクルとして、100 サイクル繰り返したときの初回放電容量に対する容量維持率を測定した。

[0115] また、実施例 1～12、比較例 1～3 の各々において、熱重量・示差熱同時測定 (TG-DTA) 装置 (リガク社製、装置型番: TG8120) を用いて、正極層を装置にセットし、200 ml / 分の速度で窒素フローしながら昇温速度 3℃分の条件下で加熱して、測定開始時の正極層に含まれる正極活物質の重量が 0.67% 以上減少する正極活物質の熱重量減少開始温度を測定した。具体的には、昇温させていくと、所定の温度値から正極活物質の重量変化がおきる。この重量変化がおこると、当該装置におけるメインビームが傾き、その動きを元に戻すようにコイルに流す電流を制御する。流した電流は重量変化に対応するため、電流の変動挙動を重量変化として出力し、それによって上記の正極活物質の熱重量減少開始温度を把握した。

なお、測定開始時の正極活物の重量は、正極層の重量と正極層における正極活物質の混合比で算出できる。

[0116] これらの測定結果を表 1 に示す。なお、抵抗上昇率および劣化容量については、比較例 1 における抵抗上昇率および劣化容量を「100」としたときの、実施例 1～12、比較例 1、2 の相対抵抗上昇率および相対劣化容量として示す。

[0117]

[表1]

	正極活物質の組成	固体電解質	熱重量減少開始温度(°C) (リチウム脱離量が40%の状態)	全固体電池性能		
				相対抵抗上昇率(%)	相対劣化容量(%)	容量維持率(%)
実施例1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	Li-Si-B-Oガラス	305	46	21	48
実施例2	$\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$	Li-Si-B-Oガラス	280	50	28	46
実施例3	$\text{LiNi}_{0.72}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	Li-Si-B-Oガラス	257	42	26	—
実施例4	$\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	Li-Si-B-Oガラス	221	33	85	62
実施例5	$\text{LiCo}_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	Li-Si-B-Oガラス	230	31	86	64
実施例6	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Ti}_{0.005}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$	Li-Si-B-Oガラス	231	21	73	65
実施例7	$\text{LiCo}_{0.965}\text{Ti}_{0.005}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	Li-Si-B-Oガラス	234	12	60	67
実施例8	$\text{LiCo}_{0.945}\text{Ti}_{0.005}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	Li-Si-B-Oガラス	239	13	59	67
実施例9	$\text{LiCo}_{0.985}\text{Ti}_{0.005}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$	Li-Si-B-Oガラス	230	20	70	62
実施例10	$\text{LiCo}_{0.965}\text{Ti}_{0.005}\text{Mg}_{0.03}\text{O}_2$	Li-Si-B-Oガラス	231	10	76	61

実施例 1 1	$\text{LiCo}_{0.945}\text{Ti}_{0.005}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_2$	Li-Si-B-Oガラス	231	6	91	59
実施例 1 2	$\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	Li-Si-B-Oガラス+ LiLaZr系酸化物	220	40	90	71
比較例 1	LiCoO_2	Li-Si-B-Oガラス	203	100	100	50
比較例 2	$\text{LiCo}_{0.995}\text{Ti}_{0.005}\text{O}_2$	LiLaZr系酸化物	210	66	115	75
比較例 3	$\text{LiMn}_{1.92}\text{Al}_{0.08}\text{O}_4$	Li-Si-B-Oガラス	485	—	—	0

[0118] 上記の測定結果により、実施例1～12では、得られた固体電池の正極活物質のリチウム脱離量が40%の状態にて、正極層における固体電解質がホウケイ酸リチウムガラスを含む場合に、正極活物質の重量が0.67%以上減少する熱重量減少開始温度が220℃以上であると、固体電池の相対抵抗上昇率および相対劣化容量が共に、比較例1（熱重量減少開始温度：203℃+正極層における固体電解質：ホウケイ酸リチウムガラス含有）の場合の値よりも低くなることが分かった。

[0119] また、比較例2（熱重量減少開始温度：210℃+正極層における固体電解質：LiLaZr系酸化物含有／ホウケイ酸リチウムガラス非含有）では、固体電池の相対劣化容量が比較例1よりも更に低くなることが分かった。

[0120] 更に、比較例3（熱重量減少開始温度：485℃+正極層における固体電解質：ホウケイ酸リチウムガラス）では、実施例1～12と比べて、上記の容量維持率が0%であったことから、電池の充放電を100サイクル繰り返したときには、初回放電容量に対して容量は維持されていないことが分かった。

[0121] 以上のことから、全体として、正極層として、ホウケイ酸リチウムガラスを含む固体電解質と、220度以上485度未満の熱重量減少開始温度を有する正極活物質とを有するものを用いた場合に、高温条件下においても好適な電池特性（相対抵抗上昇率等）を有することができると分かった。即ち、本実施例における固体電池は好適な高温耐性を有し得ることが分かった。

[0122] なお、本発明は下記態様を採り得る。

<1>

Liを含有する正極活物質、および固体電解質を含む正極層を備え、前記正極活物質のリチウム脱離量が40%の状態において、前記正極活物質の重量が0.67%以上減少する熱重量減少開始温度が220℃以上485℃未満であり、前記固体電解質がホウケイ酸リチウムガラスを含む、固体電池。

<2>

前記正極活物質が層状岩塩型結晶構造を有する、<1>に記載の固体電池。

<3>

前記熱重量減少開始温度が350℃以下である、<1>又は<2>に記載の固体電池。

<4>

前記正極活物質がLiとCoを含む酸化物を含み、前記酸化物が少なくともTiを含む、<1>~<3>のいずれかに記載の固体電池。

<5>

前記正極活物質において、前記LiとCoを含む酸化物がTiを含む場合に、前記熱重量減少開始温度が220℃以上240℃以下である、<4>に記載の固体電池。

<6>

前記正極活物質がMgおよび/またはAlを更に含む、<4>又は<5>に記載の固体電池。

<7>

前記正極活物質が $\text{LiCo}_x\text{Ti}_y\alpha_z\text{O}_2$ (式中、 $x + y + z = 1$ 、 $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.01$ 、 $\alpha : \text{Mg}$ および / または Al) を含む、<4>~<6>のいずれかに記載の固体電池。

<8>

前記正極活物質が Li と Ni と Co と Mn を含む酸化物を含む、<1>~<7>のいずれかに記載の固体電池。

<9>

前記正極活物質が $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ (式中、 $a + b + c \leq 1$ 、 $0.3 \leq a \leq 0.8$) である、<8>に記載の固体電池。

<10>

前記正極活物質が Ti を含む Li と Co を含む酸化物である場合よりも Li と Ni と Co と Mn を含む酸化物である場合に、前記熱重量減少開始温度が高い、<1>~<9>のいずれかに記載の固体電池。

<11>

前記固体電解質がガーネット型結晶構造の酸化物系固体電解質を更に含む、<1>~<10>のいずれかに記載の固体電池。

<12>

前記酸化物系固体電解質が Li と La と Zr を含む酸化物である、<11>に記載の固体電池。

産業上の利用可能性

[0123] 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

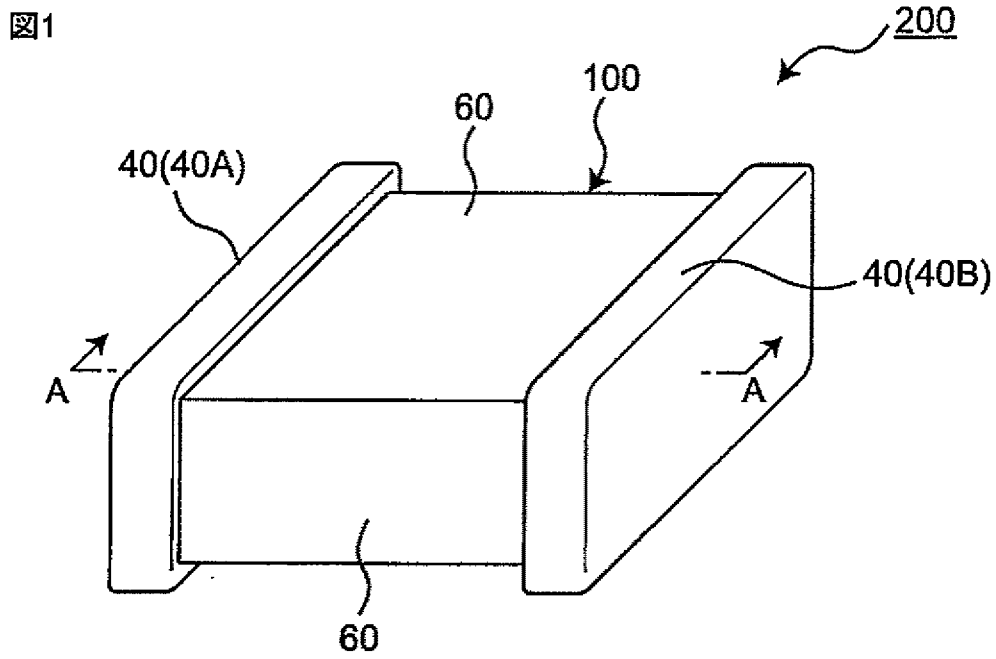
- [0124] 10 : 電極層
 - 10A : 正極層
 - 10B : 負極層
- 11 : 電極集電層
 - 11A : 正極集電層
 - 11B : 負極集電層
- 20 : 固体電解質層
- 30 : 電極分離部
 - 30A : 正極分離部
 - 30B : 負極分離部
- 40 : 端子
 - 40A : 正極端子
 - 40B : 負極端子
- 60 : 外層材
- 100 : 固体電池積層体
- 200 : 固体電池

請求の範囲

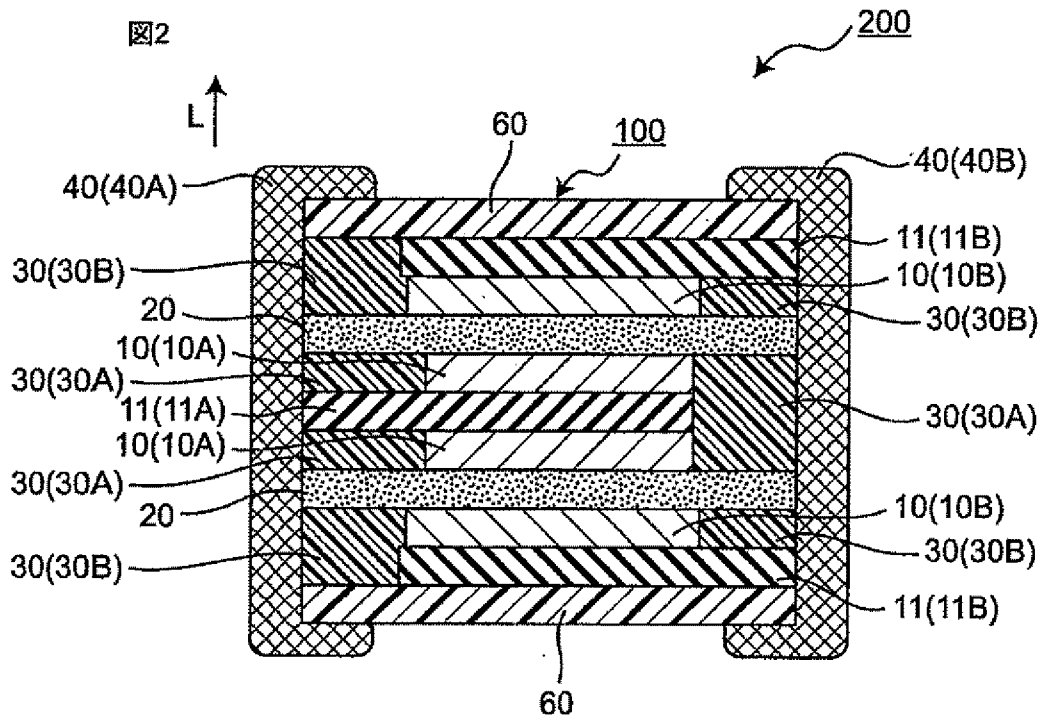
- [請求項1] Liを含有する正極活物質、および固体電解質を含む正極層を備え、
前記正極活物質のリチウム脱離量が40%の状態において、前記正極活物質の重量が0.67%以上減少する熱重量減少開始温度が220℃以上485℃未満であり、前記固体電解質がホウケイ酸リチウムガラスを含む、固体電池。
- [請求項2] 前記正極活物質が層状岩塩型結晶構造を有する、請求項1に記載の固体電池。
- [請求項3] 前記熱重量減少開始温度が350℃以下である、請求項1又は2に記載の固体電池。
- [請求項4] 前記正極活物質がLiとCoを含む酸化物を含み、前記酸化物が少なくともTiを含む、請求項1～3のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項5] 前記正極活物質において、前記LiとCoを含む酸化物がTiを含む場合に、前記熱重量減少開始温度が220℃以上240℃以下である、請求項4に記載の固体電池。
- [請求項6] 前記正極活物質がMgおよび/またはAlを更に含む、請求項4又は5に記載の固体電池。
- [請求項7] 前記正極活物質が $LiCo_xTi_y\alpha_zO_2$ (式中、 $x+y+z=1$ 、 $0.9 \leq x < 1$ 、 $0.005 \leq y \leq 0.01$ 、 $\alpha : Mg$ および/またはAl)を含む、請求項4～6のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項8] 前記正極活物質がLiとNiとCoとMnを含む酸化物を含む、請求項1～7のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項9] 前記正極活物質が $LiNi_aCo_bMn_cO_2$ (式中、 $a+b+c \leq 1$ 、 $0.3 \leq a \leq 0.8$)である、請求項8に記載の固体電池。
- [請求項10] 前記正極活物質がTiを含むLiとCoを含む酸化物である場合よりもLiとNiとCoとMnを含む酸化物である場合に、前記熱重量減少開始温度が高い、請求項1～9のいずれかに記載の固体電池。

- [請求項11] 前記固体電解質がガーネット型結晶構造の酸化物系固体電解質を更に含む、請求項1～10のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項12] 前記酸化物系固体電解質がLiとLaとZrを含む酸化物である、請求項11に記載の固体電池。

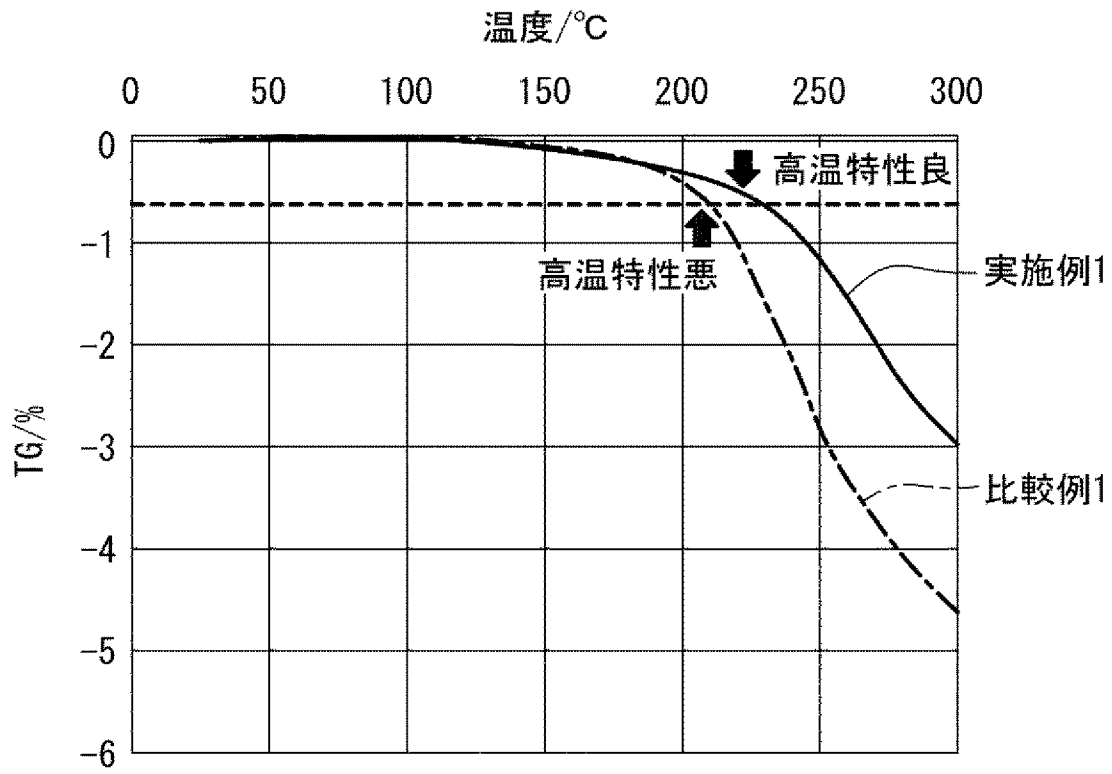
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/045081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 4/131</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/505</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/525</i> (2010.01)i; <i>H01M 4/62</i> (2006.01)i; <i>H01M 10/052</i> (2010.01)i; <i>H01M 10/0562</i> (2010.01)i		
FI: H01M4/131; H01M4/525; H01M4/62 Z; H01M4/505; H01M10/052; H01M10/0562		
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; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62; H01M10/052; 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		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-144351 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 29 May 1998 (1998-05-29) paragraphs [0009]-[0014]	1-12
A	JP 2014-096352 A (NGK INSULATORS LTD.) 22 May 2014 (2014-05-22) claims	1-12
A	JP 2018-141242 A (ILIKA TECHNOLOGIES LIMITED) 13 September 2018 (2018-09-13) paragraphs [0079]-[0083]	1-12
A	JP 2019-518311 A (ILIKA TECHNOLOGIES LIMITED) 27 June 2019 (2019-06-27) claims	1-12
A	CN 108899486 A (NATIONAL UNIVERSITY OF DEFENSE TECHNOLOGY OF PLA) 27 November 2018 (2018-11-27) entire text	1-12
<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 20 February 2024		Date of mailing of the international search report 27 February 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/JP2023/045081

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	10-144351	A	29 May 1998	US 6022640 A columns 2, 3 EP 1515388 A1	
JP	2014-096352	A	22 May 2014	(Family: none)	
JP	2018-141242	A	13 September 2018	US 2016/0336583 A1 paragraphs [0102]-[0105] GB 201400276 D EP 3092322 A1 CN 105849307 A KR 10-2016-0106125 A	
JP	2019-518311	A	27 June 2019	US 2019/0341652 A1 claims GB 201610419 D EP 3472881 A1 KR 10-2019-0018653 A CN 109643784 A	
CN	108899486	A	27 November 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 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i FI: H01M4/131; H01M4/525; H01M4/62 Z; H01M4/505; H01M10/052; H01M10/0562		
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; H01M4/505; H01M4/525; H01M4/62; H01M10/052; 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	JP 10-144351 A (松下電器産業株式会社) 29.05.1998 (1998-05-29) [0009]-[0014]	1-12
A	JP 2014-096352 A (日本碍子株式会社) 22.05.2014 (2014-05-22) 特許請求の範囲	1-12
A	JP 2018-141242 A (イリカ テクノロジーズ リミテッド) 13.09.2018 (2018-09-13) [0079]-[0083]	1-12
A	JP 2019-518311 A (イリカ テクノロジーズ リミテッド) 27.06.2019 (2019-06-27) 特許請求の範囲	1-12
A	CN 108899486 A (NATIONAL UNIVERSITY OF DEFENSE TECHNOLOGY OF PLA) 27.11.2018 (2018-11-27) 全文	1-12
<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 20.02.2024	国際調査報告の発送日 27.02.2024	
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） 富士 美香 4X 9271 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/JP2023/045081

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 10-144351 A	29.05.1998	US 6022640 A 第2欄, 第3欄 EP 1515388 A1	
JP 2014-096352 A	22.05.2014	(ファミリーなし)	
JP 2018-141242 A	13.09.2018	US 2016/0336583 A1 [0102]-[0105] GB 201400276 D EP 3092322 A1 CN 105849307 A KR 10-2016-0106125 A	
JP 2019-518311 A	27.06.2019	US 2019/0341652 A1 特許請求の範囲 GB 201610419 D EP 3472881 A1 KR 10-2019-0018653 A CN 109643784 A	
CN 108899486 A	27.11.2018	(ファミリーなし)	