

(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
2018年8月2日(02.08.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/139448 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/001979

(22) 国際出願日: 2018年1月23日(23.01.2018)

(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 2017-010387 2017年1月24日(24.01.2017) JP

(71) 出願人: 日立造船株式会社(HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 杉生 剛(SUGIYO Takeshi); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番89号 日立造船株式会社内 Osaka (JP).

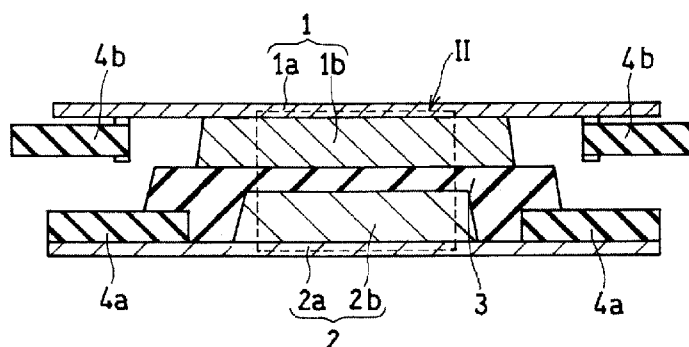
(74) 代理人: 特許業務法人河崎・橋本特許事務所 (KAWASAKI, HASHIMOTO AND PARTNERS); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: ALL-SOLID-STATE BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 全固体電池およびその製造方法



(57) Abstract: This all-solid-state battery comprises a positive electrode, a negative electrode and a solid electrolyte layer that is interposed between the positive electrode and the negative electrode. At least one of the positive electrode and the negative electrode contains first solid electrolyte particles; and the solid electrolyte layer contains ion-conductive second solid electrolyte particles. The average particle diameter D1 of the first solid electrolyte particles and the average particle diameter D2 of the second solid electrolyte particles satisfy $D2 > D1$.

(57) 要約: 全固体電池は、正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に介在する固体電解質層とを含む。前記正極および前記負極の少なくともいずれか一方は、第1固体電解質粒子を含み、前記固体電解質層は、イオン伝導性の第2固体電解質粒子を含む。前記第1固体電解質粒子の平均粒子径D1および前記第2固体電解質粒子の平均粒子径D2は、 $D2 > D1$ を充足する。

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)）

明 細 書

発明の名称：全固体電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、固体電解質層を備える全固体電池およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 様々な二次電池が開発されている中、高いエネルギー密度が得られ易いリチウムイオン二次電池（L I B）が最も有望視されている。一方、電池の用途拡大に伴って、自動車用電池や据え置き型電池などの大型電池が注目されている。大型電池では、小型電池に比べて安全性の確保がさらに重要になる。無機系の固体電解質を用いる全固体電池は、電解液を用いる電池に比べて、大型化しても安全性を確保し易く、高容量化し易いと期待されている。

[0003] 全固体電池は、一般に、正極、負極、およびこれらの間に介在する固体電解質層を備える電極群を含む。固体電解質層には、固体電解質が含まれ、正極および負極にはそれぞれ、活物質が含まれ、固体電解質が含まれることもある。固体電解質層では、高いイオン伝導性や、固体電解質粒子同士の接触抵抗を低減することが求められる。

[0004] 固体電解質層は、通常、電極の表面に固体電解質を含むスラリーを塗布し、乾燥させることにより形成される（特許文献1）。また、電極と固体電解質層とが積層された電極群は、約 $5 \times 10^3 \text{ kg f / cm}^2$ の圧力で加圧される（特許文献1、特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2014／016907号パンフレット

特許文献2：特開2013－157084号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 全固体電池において、スラリーを用いて固体電解質を形成する場合、平均粒子径が小さな固体電解質粒子を用いる方が有利であると考えられる。しかし、平均粒子径が小さな固体電解質粒子を用いると、充填率を十分に高めることが難しい。また、固体電解質粒子の平均粒子径が小さいと、固体電解質層を加圧成形する際に、圧力ムラが生じ、これにより密度のムラも生じて、固体電解質層が湾曲し易くなる。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の一局面は、正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に介在する固体電解質層とを含み、

前記正極および前記負極の少なくともいずれか一方は、第1固体電解質粒子を含み、

前記固体電解質層は、イオン伝導性の第2固体電解質粒子を含み、

前記第1固体電解質粒子の平均粒子径 D_1 および前記第2固体電解質粒子の平均粒子径 D_2 は、 $D_2 > D_1$ を充足する、全固体電池に関する。

[0008] 本発明の他の一局面は、正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に介在する固体電解質層とを含む電極群を形成する工程と、

前記電極群を加圧する加圧工程と、を備え、

前記正極および前記負極の少なくとも一方の電極は、第1固体電解質粒子を含み、

前記電極群を形成する工程において、前記固体電解質層は、イオン伝導性の第2固体電解質粒子を乾式成膜することにより形成され、

前記電極に使用される前記第1固体電解質粒子の平均粒子径 d_1 および前記固体電解質層に使用される前記第2固体電解質粒子の平均粒子径 d_2 は、 $d_2 > d_1$ を充足する、全固体電池の製造方法に関する。

発明の効果

[0009] 全固体電池において、固体電解質層の高いイオン伝導性を確保できるとともに、固体電解質層の湾曲を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の一実施形態に係る全固体電池に含まれる電極群を概略的に示す縦断面図である。

[図2A]図1の領域ⅠⅠを概略的に示す拡大断面図である。

[図2B]別の実施形態に係る全固体電池に含まれる電極群の一部を拡大した概略拡大断面図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る全固体電池の製造方法において、静電スクリーン成膜による固体電解質層の形成工程を説明するための模式図である。

[0011] 本発明の新規な特徴を添付の請求の範囲に記述するが、本発明は、構成および内容の両方に関し、本発明の他の目的および特徴と併せ、図面を照合した以下の詳細な説明によりさらによく理解されるであろう。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の一実施形態に係る全固体電池は、正極と、負極と、正極および負極の間に介在する固体電解質層とを含む。正極および負極の少なくともいずれか一方は、固体電解質粒子（第1固体電解質粒子）を含み、固体電解質層は、イオン伝導性の固体電解質粒子（第2固体電解質粒子）を含む。第1固体電解質粒子の平均粒子径 D_1 および第2固体電解質粒子の平均粒子径 D_2 は、 $D_2 > D_1$ を充足する。

[0013] 本実施形態に係る全固体電池は、正極と、負極と、正極および負極の間に介在する固体電解質層とを含む電極群を形成する工程と、電極群を加圧する工程（加圧工程）と、を備える製造方法により製造することができる。ここで、正極および負極の少なくとも一方の電極は、第1固体電解質粒子を含む。電極群を形成する工程において、固体電解質層は、イオン伝導性の第2固体電解質粒子を乾式成膜することにより形成される。電極に（より具体的には、電極の原料として）使用される第1固体電解質粒子の平均粒子径 d_1 および固体電解質層に（より具体的には、固体電解質層の原料として）使用される第2固体電解質粒子の平均粒子径 d_2 は、 $d_2 > d_1$ を充足する。

[0014] スラリーを用いて固体電解質層を形成する場合、イオン伝導性を高める観点からは、平均粒子径が小さな固体電解質粒子を用いて、粒子同士の接触性

を高めたり、固体電解質層を薄膜化したりすることが有利であると考えられる。しかし、乾式成膜においては、平均粒子径が小さな固体電解質粒子は流動性が低く、固体電解質層における充填率を高めることが難しいため、高いイオン伝導性を得ることは難しい。固体電解質粒子の流動性が低いと、加圧成形により固体電解質層を形成する際に、圧力ムラが大きくなる。その結果、固体電解質層に密度ムラが生じて、固体電解質層の湾曲を招くことがある。

[0015] これに対し、本実施形態では、電極に含まれる第1固体電解質粒子の平均粒子径 D_1 よりも固体電解質層に含まれる第2固体電解質粒子の平均粒子径 D_2 を大きくする。もしくは、電極の原料として使用される第1固体電解質粒子の平均粒子径 d_1 よりも固体電解質層の原料として使用される第2固体電解質粒子の平均粒子径 d_2 を大きくする。乾式成膜において、第2固体電解質粒子の流動性を高めることで、固体電解質層における充填性を高めることができるため、高いイオン伝導性を確保することができる。また、固体電解質層において、第2固体電解質粒子の密度ムラが生じることを抑制できるため、固体電解質層の湾曲を抑制することができる。一方、電極では、第1固体電解質粒子は、活物質粒子とともに使用されるため、第1固体電解質粒子と活物質粒子との接触面積を大きくする必要がある。よって、平均粒子径 D_2 （または d_2 ）より小さな平均粒子径 D_1 （または d_1 ）の固体電解質粒子を用いて接触面積を大きくし、高いイオン伝導性を確保する必要がある。

[0016] なお、第1固体電解質粒子の平均粒子径 D_1 および第2固体電解質粒子の平均粒子径 D_2 は、それぞれ、全固体電池における電極および固体電解質層の断面の電子顕微鏡写真から求めることができる。より具体的には、平均粒子径 D_1 および D_2 は、それぞれ、電極および固体電解質層の断面写真において、任意に選択した複数（例えば、10個）の固体電解質粒子の粒子径を測定し、平均化することにより算出することができる。なお、固体電解質粒子の粒子径は、断面写真において、選択した固体電解質粒子の面積と同じ面

積を有する円（相当円）の直径とするものとする。

[0017] 第1固体電解質粒子の平均粒子径 d_1 および第2固体電解質粒子の平均粒子径 d_2 は、それぞれ、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定される体積基準の粒度分布におけるメディアン径（ D_{50} ）である。

[0018] 固体電解質層の厚みは、 $5\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、かつ正極の厚みおよび負極の厚みよりも小さいことが好ましい。スラリーを用いて固体電解質層を形成する場合は、加熱処理後にも固体電解質層内に溶媒や空隙などが残ることがあるため、層内の抵抗が大きくなったり、あるいは短絡しやすくなることがある。本実施形態では、乾式成膜で、流動性が高い第2固体電解質粒子を用いることで、このような厚みでも高密度な固体電解質層を形成することができる。そのため、固体電解質層の薄層化が可能となり、層内抵抗も低減することから、全固体電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0019] 好ましい実施形態では、平均粒子径 D_2 は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、かつ固体電解質層の厚みの $1/2$ 以下である。この場合、平均粒子径 D_1 の粒子を用いるよりも、固体電解質粒子の流動性が良くなるため、固体電解質層の充填率をより高め易くなり、固体電解質層のイオン伝導性をさらに高めることができる。また、固体電解質層の薄層化も可能となるため、全固体電池のエネルギー密度を高めることができる。

[0020] 平均粒子径 D_1 は、例えば、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である。活物質と混合される固体電解質の粒子径をなるべく小さくすることで、活物質粒子と微細に混じり合わせることができるため、活物質粒子との接触面積が大きくなり、電池特性を向上させることができる。

[0021] 第2固体電解質粒子は、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の第1粒子群と粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の第2粒子群とを含んでもよい。ここで、第1粒子群の平均粒子径 D_{21} 、第2粒子群の平均粒子径 D_{22} 、および平均粒子径 D_1 は、 $D_{21} > D_1 > D_{22}$ を充足することが好ましい。平均粒子径が大きな第1粒子群を用いることで、固体電解質層を形成する際の高い流動性を確保することがで

きる。また、第1粒子群と、平均粒子径が小さな第2粒子群とを併用することで、第1粒子群の、壁面（例えば、固体電解質層を形成する際の金型やマスクの内壁面など）や粒子との接触面積を低減させて流動性を向上させ、固体電解質層の湾曲をより低減し易くなる。

[0022] 第1粒子群および第2粒子群を構成する固体電解質粒子の粒子径は、上述のように求めることができる。第1粒子群の平均粒子径 D_{21} および第2粒子群の平均粒子径 D_{22} は、それぞれ、平均粒子径 D_2 の場合に準じて求めることができる。なお、固体電解質層の断面写真において、任意に選択した複数の粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上の固体電解質粒子について平均粒子径 D_{21} を求め、任意に選択した複数の粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 未満の固体電解質粒子について平均粒子径 D_{22} を求めればよい。

[0023] 高い充填率を確保する観点からは、固体電解質層において、第1粒子群が占める割合は、50体積%以上であることが好ましい。

固体電解質層において第1粒子群が占める割合は、固体電解質層の断面の電子顕微鏡写真に基づいて求めることができる。より具体的には、固体電解質層の断面写真の所定面積の領域において、粒子径が $1\ \mu\text{m}$ 以上の固体電解質粒子が占める面積比率（面積%）を求め、この面積比率を固体電解質層における第1粒子群の体積比率（体積%）と見積もるものとする。測定の信頼性を確保する観点から、電子顕微鏡写真において観察する領域は、例えば、縦および横のサイズがそれぞれ第1粒子群の平均粒子径の10倍以上であるような矩形領域とすることが好ましい。

[0024] 本実施形態に係る全固体電池では、乾式成膜により固体電解質層を形成する際の固体電解質粒子の流動性を高めることができ、これにより固体電解質層の充填率を向上できる。全固体電池において、固体電解質層の充填率は、例えば、99体積%以上である。

[0025] なお、固体電解質層の充填率は、例えば、固体電解質層の断面の電子顕微鏡写真に基づいて求めることができる。より具体的には、固体電解質層の断面写真について、空隙と空隙以外の部分とを二値化処理する。そして、断面

写真の所定面積の領域において、空隙以外の部分が占める面積比率（面積％）を求め、この面積比率を固体電解質層の体積基準の充填率（体積％）として見積もるものとする。測定の信頼性を確保する観点から、電子顕微鏡写真において観察する領域は、例えば、縦および横のサイズがそれぞれ第2固体電解質粒子の平均粒子径の10倍以上であるような矩形領域とすることが好ましい。

[0026] 上記の製造方法の加圧工程において、電極群に加えられる圧力は100 MPa以上1500 MPa以下であることが好ましい。このような大きな圧力を加えることで、固体電解質粒子の塑性変形が起こり易くなり、固体電解質層の充填率を高め易くなる。また、第2固体電解質粒子を用いることで、流動性を高め易くなるため、このような圧力を電極群に加えても、固体電解質層の湾曲を抑制することができる。

[0027] 本実施形態では、第2固体電解質粒子の流動性を高めることで、バインダや分散媒などの有機成分（特に、バインダ）を用いなくても固体電解質層の充填率を高めることができる。そのため、固体電解質層を形成する工程においては、特に、バインダなどの有機成分を使用する必要がない。また、バインダなどの有機成分を用いないことで、バインダなどの有機成分が除去された後に空隙が形成されることが抑制される。このような観点からも、固体電解質層の充填率を高めることができる。

[0028] 本実施形態に係る全固体電池およびその製造方法についてより詳細に説明する。

（固体電解質層）

正極と負極との間に介在する固体電解質層は、イオン伝導性の第2固体電解質粒子を含む。

上記の固体電解質としては、例えば、100 MPa以下の圧力で塑性変形するイオン伝導性の固体電解質（無機固体電解質など）が好ましい。このような固体電解質を用いる場合には、電極群や電池を加圧する際に、第2固体電解質粒子が塑性変形して、密に充填され、第2固体電解質粒子間の隙間を

低減することができ、その結果、固体電解質層の充填率をさらに高めることができる。また、固体電解質層の高いイオン伝導性を確保する観点からは、固体電解質としては、 10^{-4} S/cm 以上のイオン伝導度を有するものが好ましい。このような固体電解質のうち、特に、硫化物（硫化物系固体電解質（具体的には、硫化物系無機固体電解質）とも言う。）、水素化物（水素化物系固体電解質とも言う。）が好ましい。固体電解質の結晶状態は、特に制限されず、結晶質および非晶質のいずれであってもよい。

[0029] 硫化物としては、例えば、 Li および P を含む硫化物がより好ましい。硫化物の具体例としては、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{Al}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_3-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 、 $\text{LiX}-\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3$ （ $\text{X} : \text{I}, \text{Br}, \text{または} \text{Cl}$ ）などが挙げられる。

[0030] 水素化物としては、例えば、水素化ホウ素リチウムの錯体水素化物などが挙げられる。錯体水素化物の具体例としては、 LiBH_4-LiI 系錯体水素化物および $\text{LiBH}_4-\text{LiNH}_2$ 系錯体水素化物などが挙げられる。

固体電解質は、一種を単独で用いてもよく、必要に応じて、二種以上を併用してもよい。

正極および負極に含まれる固体電解質は、同じ種類であってもよく、異なってもよい。

[0031] 本実施形態では、正極および／または負極に含まれる第1固体電解質粒子の平均粒子径 D_1 および固体電解質層に含まれる第2固体電解質粒子の平均粒子径 D_2 が、 $D_2 > D_1$ を充足するように、固体電解質粒子の平均粒子径を調節することが重要である。 $D_2 > D_1$ とすることにより、上述のように、固体電解質層では高い充填率が確保され、電極では高いイオン伝導性が確保される。

[0032] 平均粒子径 D_2 の平均粒子径 D_1 に対する比（ $= D_2 / D_1$ ）は、例えば、2以上200以下であり、2.5以上40以下であることが好ましく、3

以上15以下であることがさらに好ましい。 D_2/D_1 比がこのような範囲である場合、固体電解質層の高い充填率と電極における高いイオン伝導性がバランスよく得られる。

[0033] 平均粒子径 D_2 は、例えば、 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、 $3\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下）であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下（例えば、 $10\mu\text{m}$ 以上 $25\mu\text{m}$ 以下）であることがさらに好ましい。平均粒子径 D_2 がこのような範囲である場合、固体電解質層の充填率をさらに高め易い。

[0034] 平均粒子径 D_2 は、固体電解質層の厚みの $1/2$ 以下であることが好ましく、 $1/3$ 以下であることがさらに好ましい。平均粒子径 D_2 と固体電解質層の厚みとがこのような関係である場合には、固体電解質層を薄層化し易くなる。また、内部短絡を抑制し易くなる。

[0035] 第2固体電解質粒子は、例えば、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の第1粒子群と粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の第2粒子群とを含むことができる。ここで、第1粒子群の平均粒子径 D_{21} 、第2粒子群の平均粒子径 D_{22} 、および第1固体電解質粒子の平均粒子径 D_1 は、 $D_{21} > D_1 > D_{22}$ を充足することが好ましい。各平均粒子径がこのような関係である場合、第2固体電解質粒子の流動性を確保しながらも、固体電解質層の湾曲をさらに低減し易くなる。

[0036] 平均粒子径 D_{21} は、例えば、 $5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であり、 $8\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。このような平均粒子径 D_{21} を有する第1粒子群を用いることで、 D_2 を D_1 よりも大きく制御することができ、固体電解質層における高い充填性を確保し易くなる。

[0037] 平均粒子径 D_{22} は、例えば、 1nm 以上 100nm 以下であり、 5nm 以上 50nm 以下であることがさらに好ましい。このような平均粒子径 D_{22} を有する第2粒子群を用いることで、平均粒子径 D_{21} の第1粒子群の粒子が、他の粒子や壁面と接触する面積を低減することができるため、粉体の流動性が向上し、固体電解質層の湾曲をさらに抑制し易くなる。

[0038] 固体電解質層において、第1粒子群が占める割合は、使用する固体電解質

粒子の物性にもよるが、50体積%以上であることが好ましい。第1粒子群が占める割合の上限は、例えば、99体積%以下である。第1粒子群がこのような割合で固体電解質層に含まれていることで、第2固体電解質粒子の高い流動性を確保することができる。

[0039] 本実施形態に係る全固体電池では、固体電解質層の充填率を、例えば、99体積%以上、好ましくは99.5体積%以上にすることもできる。充填率がこのように高いことで、固体電解質層の高いイオン伝導性が得られ、抵抗を低減し易くなる。

[0040] 固体電解質層は、必要に応じて、全固体電池の固体電解質層に用いられる公知の添加剤を含むことができる。しかし、上記の第2固体電解質粒子として柔らかい粒子を用いることで、第2固体電解質粒子間において高い密着性が得られるため、樹脂などのバインダを特に用いる必要がない。

[0041] 固体電解質層は、高いイオン伝導性を確保し易い観点から、バインダや分散媒などの有機成分の残渣を含まないか、もしくはバインダや分散媒などの有機成分の残渣を含む場合でも、固体電解質層中の有機成分（特に、バインダ）の残渣の量が、1質量%以下であることが好ましく、0.5質量%以下であることがさらに好ましい。なお、「有機成分の残渣」には、バインダや分散媒などの有機成分自体、およびバインダや分散媒などの有機成分の分解により生成された成分を含むものとする。

バインダや分散媒などの有機成分の残渣の量は、例えば、ガスクロマトグラフィー質量分析（GC/MS）法などを利用して求めることができる。

[0042] 固体電解質層の厚みは、例えば、5 μm 以上150 μm 以下であり、5 μm 以上100 μm 以下または5 μm 以上50 μm 以下であることが好ましい。固体電解質層の厚みは、正極の厚みおよび／または負極の厚みと同じであってもよく、正極の厚みおよび／または負極の厚みより大きくてもよいが、正極の厚みおよび負極の厚みよりも小さいことが好ましい。流動性が高い第2固体電解質粒子を用いることでこのように薄層化が可能である。また、固体電解質層の抵抗も低減することができ、電極の容積を大きくすることがで

きるため、高いエネルギー密度を得ることができる。

[0043] (正極)

正極は、正極活物質を含んでいればよく、正極活物質に加え、全固体電池で正極に使用される公知の成分を含んでもよい。正極におけるイオン伝導性を高める観点から、正極は、正極活物質とともに、イオン伝導性を示す固体電解質を含むことが好ましい。

[0044] 正極活物質としては、全固体電池において、正極活物質として使用されるものを特に制限なく用いることができる。全固体LIBで使用される正極活物質を例に挙げると、例えば、コバルト、ニッケル、および／またはマンガンなどを含むリチウム含有酸化物〔例えば、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、マンガン酸リチウム (スピネル型マンガン酸リチウム (LiMn_2O_4 など)、ニッケルコバルトマンガン酸リチウムなど)、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ など]、Li過剰の複合酸化物 (Li_2MnO_3 – LiMO_2) などの酸化物の他、酸化物以外の化合物も挙げられる。酸化物以外の化合物としては、例えば、オリビン系化合物 (LiMPO_4)、イオウ含有化合物 (Li_2S など) などが挙げられる。なお、上記式中、Mは遷移金属を示す。正極活物質は、一種を単独でまたは二種以上を組み合わせ使用できる。高容量が得られ易い観点からは、Co、NiおよびMnからなる群より選択される少なくとも一種を含むリチウム含有酸化物が好ましい。リチウム含有酸化物は、さらにAlなどの典型金属元素を含んでもよい。Alを含むリチウム含有酸化物としては、例えば、アルミニウム含有ニッケルコバルト酸リチウムなどが挙げられる。

[0045] 正極の導電性を高める観点からは、 $10^{-4}\text{S}/\text{cm}$ 以上 (より好ましくは $10^{-2}\text{S}/\text{cm}$ 以上) の導電率を有する正極活物質を用いることが好ましい。正極の導電性を高めることで、良好な充放電特性が得られる。このような正極活物質のうち、全固体LIBに使用されるものとしては、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ などが挙げられる。

[0046] また、正極活物質粒子を、金属酸化物で被覆した被覆粒子を用いてもよい

。金属酸化物は、正極活物質粒子と固体電解質粒子との界面において元素の拡散を抑制する作用を有するものであればよく、複合酸化物であってもよい。金属酸化物としては、 Li 伝導性の複合酸化物($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 LiNbO_3 、 Li_2ZrO_3 など)の他、 Al_2O_3 、 ZrO_2 などの酸化物も使用できる。

[0047] 正極活物質の平均粒子径は、例えば、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

なお、正極活物質の平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定される体積基準の粒度分布におけるメディアン径(D_{50})である。

[0048] 固体電解質としては、全固体電池に応じたイオン伝導性を示す限り、特に制限されないが、例えば、全固体電池で固体電解質層に使用されるような固体電解質が使用できる。本実施形態に係る全固体電池では、正極および負極の少なくとも一方が第1固体電解質粒子を含んでいればよく、正極および負極の双方が第1固体電解質粒子を含んでいてもよい。便宜上、正極および負極の双方に固体電解質粒子が含まれる場合、いずれの固体電解質粒子も第1固体電解質粒子と称するが、正極に含まれる第1固体電解質粒子と負極に含まれる第1固体電解質粒子とは種類や平均粒子径は、異なってもよく、同じであってもよい。

[0049] 第1固体電解質粒子には、例えば、固体電解質層について例示した固体電解質を用いることができ、硫化物が好ましい。

[0050] 第1固体電解質粒子の平均粒子径 D_1 は、例えば、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $8\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。平均粒子径 D_1 がこのような範囲である場合、正極活物質粒子との接触面積をより大きくすることができる。

[0051] 正極活物質と固体電解質との総量に占める固体電解質の割合は、特に制限されないが、正極の高いイオン伝導性を確保し易い観点からは、例えば、5質量%以上50質量%以下であり、20質量%以上40質量%以下が好ましい。

[0052] 正極は、正極集電体と、正極集電体に担持された正極活物質または正極合剤とを含んでもよい。正極合剤とは、正極活物質および固体電解質を含む混合物である。

正極集電体としては、全固体電池の正極集電体として使用されるものであれば特に制限なく使用することができる。このような正極集電体の形態としては、例えば、金属箔、板状体、粉体の集合体などが挙げられ、正極集電体の材質を成膜したものを用いてもよい。金属箔は、電解箔、エッチド箔などであってもよい。

正極集電体は、正極活物質層を形成する際に、波打ったり、破れたりしない強度を有するものが望ましい。

[0053] 正極集電体の材質としては、正極の酸化還元電位において安定な材質、例えば、アルミニウム、マグネシウム、ステンレス鋼、チタン、鉄、コバルト、亜鉛、スズ、またはこれらの合金などが例示される。例えば、全固体L I Bでは、リチウムと合金化しない材質が正極集電体に利用される。

正極集電体の厚みは、例えば、4 μm 以上であり、5 μm 以上であってもよい。正極集電体の厚みは、例えば、50 μm 以下であり、30 μm 以下が好ましく、20 μm 以下がさらに好ましい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。

正極の厚みは、例えば、50 μm 以上200 μm 以下である。

[0054] (負極)

負極は負極活物質を含んでいればよく、負極活物質に加え、全固体電池で負極にされる公知の成分を含んでもよい。負極におけるイオン伝導性を高める観点から、負極は、負極活物質とともに、イオン伝導性を示す固体電解質を含むことが好ましい。

[0055] 負極活物質としては、全固体電池の種類に応じて電荷のキャリアとなるイオンを挿入および脱離することができる限り、特に制限されず、全固体電池で使用される公知の負極活物質が利用できる。全固体L I Bを例に挙げると、負極活物質としては、例えば、リチウムイオンを挿入および脱離可能な炭

素質材料の他、リチウムイオンを挿入および脱離可能な金属や半金属の単体、合金、または化合物などが挙げられる。炭素質材料としては、黒鉛（天然黒鉛、人造黒鉛など）、ハードカーボン、非晶質炭素などが例示できる。金属や半金属の単体、合金としては、リチウム金属や合金、Si単体などが挙げられる。化合物としては、例えば、酸化物、硫化物、窒化物、水化物、シリサイド（リチウムシリサイドなど）などが挙げられる。酸化物としては、チタン酸化物、ケイ素酸化物などが挙げられる。負極活物質は、一種を単独で用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。例えば、ケイ素酸化物と炭素質材料とを併用してもよい。

[0056] 全固体LIBでは、負極活物質のうち、黒鉛が好ましく、黒鉛粒子と黒鉛粒子を被覆する非晶質炭素とを含む被覆粒子がさらに好ましい。結晶配向性の小さい黒鉛を用いることで、膨張収縮が多方向に平均化されて生じるため、繰り返し充放電を行なった場合の容量低下を低減できる。また、被覆粒子を用いると、粒子の表面全体に渡ってリチウムイオンの挿入および脱離が行なわれ、界面反応を円滑に行うことができる。

[0057] 固体電解質としては、全固体電池に応じたイオン伝導性を示す限り、特に制限されないが、例えば、全固体電池で固体電解質層に使用されるような固体電解質が使用できる。上述のように、負極が第1固体電解質粒子を含んでもよい。第1固体電解質粒子には、例えば、固体電解質層について例示した固体電解質を用いることができ、硫化物が好ましい。

[0058] 第1固体電解質粒子の平均粒子径D1は、正極について記載した範囲から選択できる。

負極活物質および固体電解質の総量に占める固体電解質の割合は、正極活物質および固体電解質の総量に占める固体電解質の割合として記載した範囲から適宜選択できる。

[0059] 負極は、負極集電体と、負極集電体に担持された負極活物質または負極合剤とを含んでもよい。負極合剤とは、負極活物質および固体電解質を含む混合物である。負極集電体の形態としては、正極集電体について記載したもの

が挙げられる。負極集電体の材質としては、負極の酸化還元電位において安定な材質、例えば、銅、ニッケル、ステンレス鋼、チタン、これらの合金などが挙げられる。例えば、全固体LIBでは、リチウムと合金化しない材質が負極集電体に利用される。

[0060] 負極集電体の厚みは、例えば、 $4\mu\text{m}$ 以上であり、 $10\mu\text{m}$ 以上であってもよい。負極集電体の厚みは、例えば、 $50\mu\text{m}$ 以下であり、 $30\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。これらの下限値と上限値とは任意に組み合わせることができる。

負極の厚みは、例えば、 $50\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下である。

[0061] 図1は、本実施形態に係る全固体電池に含まれる電極群を概略的に示す縦断面図である。図2Aは、図1のIIの領域の概略拡大断面図である。全固体電池に含まれる電極群は、正極2と、負極1と、これらの間に介在する固体電解質層3とを備える。正極2は、正極集電体2aとこれに担持された正極活物質層（正極層）2bとを備える。負極1は、負極集電体1aとこれに担持された負極活物質層1bとを備える。正極2と負極1とは、正極活物質層2bと負極活物質層1bとが対向するように配置される。正極活物質層2bと負極活物質層1bとの間に、固体電解質層3が配置されている。

[0062] 負極1は、負極活物質粒子11と第1固体電解質粒子12とを含み、正極2は、正極活物質粒子13と第1固体電解質粒子12とを含む。図2Aでは、正極2および負極1の双方に第1固体電解質粒子12が含まれる場合を示したが、この場合に限らず、正極2および負極1の少なくともいずれか一方に、第1固体電解質粒子12が含まれていればよい。そして、固体電解質層3は、第2固体電解質粒子14を含む。第1固体電解質粒子12の平均粒子径 D_1 および第2固体電解質粒子14の平均粒子径 D_2 は、 $D_2 > D_1$ を満たす。

[0063] 図2Bには、固体電解質層3が、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の固体電解質粒子14aからなる第1粒子群と、粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の固体電解質粒子15からなる第2粒子群とを含む場合を示す。図2Bの例では、第1粒子群の平均粒

子径 D_{21} 、第2粒子群の平均粒子径 D_{22} 、および正極2および／または負極1に含まれる第1固体電解質粒子の平均粒子径 D_1 が、 $D_{21} > D_1 > D_{22}$ を充足することが好ましい。

[0064] 図1の例では、正極活物質層2bおよび負極活物質層1bはいずれも所定の厚みを有する正方形である。正極活物質層2bの周囲を囲むように、正極集電体2a上には環状の絶縁層4aが配されている。また、負極活物質層1bの周囲を囲むように、負極集電体1a上には環状の絶縁層4bが配されている。絶縁層4aおよび4bにより、正極集電体2aと負極集電体1aとの短絡が防止される。正極集電体2aは、正極活物質層2bよりもサイズが大きな正方形の金属箔である。そして、負極集電体1aは、負極活物質層1bよりもサイズが大きな正方形の金属板である。固体電解質層3は、正極活物質層2bの上面および側面と、絶縁層4aの内周側の上面および側面を覆うように形成されている。

[0065] 全固体電池は、電極群を電池ケースに收容することにより作製できる。電極群の正極および負極には、それぞれリードの一端部が接続される。リードの他端部は電池ケースの外部に露出した外部端子と電氣的に接続される。

[0066] 全固体電池の形状は、図1に示す例に限らず、丸型、円筒型、角型、薄層フラット型などの様々なタイプであってもよい。電極群は、複数の正極および／または複数の負極を含んでもよい。図1には、正極活物質層や負極活物質層が正方形の場合を示したが、この場合に限らず、全固体電池の構成部材の形状は適宜選択でき、例えば、長方形、ひし形、円形、楕円形などであってもよい。

[0067] 本実施形態に係る全固体電池としては、全固体LIB、全固体ナトリウムイオン電池などの全固体アルカリ金属イオン電池；全固体アルカリ土類金属電池などの全固体多価イオン電池などが挙げられる。

[0068] 本実施形態に係る全固体電池は、電極群を形成する工程と、電極群に圧力を加える加圧工程とを備える製造方法により形成できる。以下に各工程について説明する。

[0069] (電極群を形成する工程)

電極群を形成する工程において、固体電解質層は、イオン伝導性の第2固体電解質粒子を乾式成膜することにより形成される。固体電解質層を形成する際には、できるだけ均一に成膜することが好ましい。

[0070] 電極群を形成する工程は、例えば、乾式成膜により固体電解質層を形成する工程と、正極および負極をそれぞれ準備（または形成）する工程とを備えていてもよい。各工程の順序は特に限定されない。例えば、正極および負極のうち一方の電極（第1電極）を形成し、第1電極の主面に固体電解質層を形成し、固体電解質層の第1電極とは反対側の主面に他方の電極（第2電極）を形成してもよい。また、固体電解質層を形成し、固体電解質層の一方の主面に第1電極を形成し、他方の主面に第2電極を形成することで、電極群を形成してもよい。固体電解質層と電極とを積層する際には、必要に応じて、加圧し、固体電解質層と電極とを複合化させてもよい。特に、固体電解質層を先に形成する場合には、固体電解質層上に第1電極を積層し、積層物を厚み方向に加圧して複合化させることが好ましい。そして、固体電解質層と第1電極とを複合化させた後、積層物を反転させ、第1電極とは反対側において、固体電解質層上に第2電極を形成することが好ましい。

[0071] 一方の電極が第1固体電解質粒子を含んでいればよく、他方の電極は、第1固体電解質粒子を含んでいてもよく、含まなくてもよい。

また、電極群が複数の正極および／または負極と、複数の固体電解質層とを有する場合には、正極および負極の間に固体電解質層が介在するように、電極および固体電解質層を積層すればよい。

[0072] (電極を形成（または準備）する工程)

正極は、例えば、正極活物質または正極合剤を成膜することにより得ることができる。正極集電体の表面に、正極活物質や正極合剤の層を形成することにより正極を形成してもよい。負極は、負極活物質または負極合剤と、必要に応じて負極集電体とを用いて、正極の場合に準じて作製できる。正極および負極の活物質層（または合剤層）は、乾式成膜および湿式成膜のいずれ

で形成してもよい。乾式成膜としては、後述する固体電解質層の場合に準じて、静電スクリーン成膜を利用できる。

[0073] 正極および負極の活物質層や合剤層は、必要に応じて圧縮成形してもよい。圧縮成形する際の圧力は、例えば、1 MPa 以上 5 MPa 以下である。

[0074] 電極に使用される第1固体電解質粒子の平均粒子径 d_1 は、例えば、平均粒子径 D_1 について記載した範囲から選択できる。平均粒子径 d_1 がこのような範囲である場合、活物質粒子との接触面積をより大きくすることができる。

[0075] (固体電解質層を形成する工程)

本工程では、第2固体電解質粒子を乾式成膜することにより固体電解質層を形成する。

一方の電極を形成した後に固体電解質層を形成する場合は、固体電解質層は、一方の電極の少なくとも一方の主面において、第2固体電解質粒子または第2固体電解質粒子を含む混合物（例えば、第2固体電解質粒子と添加剤などを含む混合物）を乾式にて成膜し、圧縮成形することにより形成できる。

圧縮成形する際の圧力は、例えば、1 MPa 以上 5 MPa 以下である。上述のように、固体電解質層を形成する工程においては、樹脂などのバインダや分散媒などの有機成分を用いないことが好ましい。

[0076] 乾式成膜は、公知の方法で行うことができるが、静電スクリーン成膜により行なうことが好ましい。

図3は、静電スクリーン成膜による固体電解質層の形成工程を説明するための模式図である。静電スクリーン成膜では、メッシュ状のスクリーン5を用いて固体電解質層を形成する粉体材料6を帯電させ、粉体材料6とは反対の極性に帯電させた電極9上に粉体材料6を堆積させることにより成膜する。スクリーン5は、電源（直流電源）7と接続しており、粉体材料6を樹脂製のスポンジなどの摺込体8を用いて粉体材料6をスクリーン5に摺り込ませることで、粉体材料6をスクリーン5に接触させて帯電させる。

[0077] 粉体材料 6 を堆積させる電極 9 は、全固体電池に使用される正極または負極のいずれかを用いればよい。図示例では、電極 9 は、活物質層 9 a と活物質層 9 a を支持する集電体 9 b とを備えており、集電体 9 a が電源 7 に接続されている。粉体材料 6 を堆積させる際には、電極 9 を、スクリーン 5（すなわち、帯電した粉体材料 6）とは反対の極性に帯電させる。スクリーン 5 との接触により帯電した粉体材料 6 は、反対の極性の電極 9 に静電誘導され、電極 9 上に堆積する。粉体材料 6 は、電極 9 が露出している領域や電極 9 上に堆積した粉体材料 6 の量が少ない領域に優先的に堆積する。そのため、静電スクリーン成膜によれば、粉体材料 6 の分布が均一な固体電解質層を形成することができる。

[0078] 図 3 では、粉体材料 6 がマイナスに帯電し、電極 9 がプラスに帯電した例を示しているが、この場合に限らず、粉体材料 6 をプラスに帯電させ、電極 9 をマイナスに帯電させてもよい。

[0079] スクリーン成膜の装置や構成部材などは特に制限されず、市販品を利用してもよい。スクリーンとしては、例えば、導電性のメッシュ（ステンレス鋼製のメッシュなど）などが利用でき、スクリーン印刷用のメッシュを用いてもよい。メッシュの開口形状、メッシュ数、線径、材質などは、粉体材料の物性や種類、固体電解質層のサイズや膜質などに応じて調節すればよい。

[0080] 固体電解質層に使用される第 2 固体電解質粒子の平均粒子径 d_2 は、第 1 固体電解質粒子の平均粒子径 d_1 よりも大きい。平均粒子径 d_2 の平均粒子径 d_1 に対する比（ $= d_2 / d_1$ ）は、 D_2 / D_1 について記載した範囲から選択できる。第 2 固体電解質粒子の平均粒子径 d_2 は、例えば、平均粒子径 D_2 について記載した範囲から選択できる。平均粒子径 d_2 がこのような範囲である場合、固体電解質層の充填率をさらに高めることができる。平均粒子径 d_2 は、平均粒子径 D_2 の場合と同様に、固体電解質層の厚みの $1/2$ 以下または、 $1/3$ 以下とすることが好ましい。

[0081] 固体電解質層に使用される第 2 固体電解質粒子には、粒子径が $1 \mu\text{m}$ 以上の第 1 粒子群と粒子径が $1 \mu\text{m}$ 未満の第 2 粒子群とが含まれていることが好

ましい。固体電解質層に使用される第1粒子群の平均粒子径 d_{21} および第2粒子群の平均粒子径 d_{22} は、それぞれ、第1粒子群の平均粒子径 D_{21} および第2粒子群の平均粒子径 D_{22} について記載した範囲から選択できる。また、 D_{21} および D_{22} の場合と同様に、 $d_{21} > d_1 > d_{22}$ を充足することが好ましい。

[0082] 第1粒子群の平均粒子径 d_{11} および第2粒子群の平均粒子径 d_{22} は、それぞれ、レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定される体積基準の粒度分布におけるメディアン径(D_{50})である。

[0083] (加圧工程)

本工程では、形成された電極群を加圧する。この加圧により、固体電解質層に含まれる第2固体電解質粒子や電極に含まれる固体電解質粒子が塑性変形して粒子同士が密着する。第2固体電解質粒子同士が密着することで、固体電解質層における充填率を高めることができる。また、固体電解質粒子が塑性変形することで、固体電解質層と正極および／または負極との密着性を高めることもできる。

[0084] 電極群は、電池ケースに收容されるが、電極群への加圧は、電池ケースに收容する前に行なってもよく、電池ケースに收容した後に行なってもよい。例えば、電池ケースがラミネートフィルムなどである場合には、電極群を電池ケースに收容した後に電池ケース（つまり、電池）ごと電極群を加圧すればよい。

[0085] 電極群を加圧する際の圧力は、第2固体電解質粒子（および電極に含まれる固体電解質粒子）が塑性変形する圧力よりも高い圧力であることが好ましく、100MPaを超える圧力であることがより好ましく、400MPa以上1500MPa以下または400MPa以上1200MPa以下であることがさらに好ましい。このような圧力を電極群（または電池）に加えることで、固体電解質層に含まれる第2固体電解質粒子や電極に含まれる固体電解質粒子がさらに塑性変形し易くなる。

[0086] [実施例]

以下、本発明を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0087] 実施例 1

(1) 全固体電池の作製

下記の手順で図 1 に示すような全固体電池（全固体 L I B）を作製した。

(a) 正極 2 の作製

正極活物質である $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ （平均粒子径 D_{50} : 12.3 μm ）と、リチウムイオン伝導性の固体電解質である $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 固溶体（平均粒子径 D_{50} (d1) : 3.6 μm 、イオン伝導度 : $3.0 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ ）、7 : 3 の質量比で、ボールミルを用いて混合することにより混合物を得た。

[0088] 正極集電体 2 a としての縦 66 mm × 横 66 mm × 厚み 20 μm のアルミニウム箔の片面に、正極活物質層 2 b の周囲を取り囲むように、縦 51 mm × 横 55 mm の角形の開口部を有する絶縁層 4 a を配した。絶縁層を配したアルミニウム箔上に、縦 50 mm × 横 50 mm の開口部を有するマスクを配した。上記の混合物を、静電スクリーン法で乾式成膜することにより正極活物質層 2 b を形成した。具体的には、既述の手順で、静電スクリーン成膜により、マスクの開口部を覆うように、上記の混合物を所定量堆積させた。スクリーンには、メッシュ数 300 / インチ (= 2.54 cm)、線径 30 μm 、オープニング 55 μm のステンレス鋼製メッシュを用いた。そして、単動式プレスにより、厚み方向に 2 MPa の圧力で加圧することにより正極活物質層 2 b を形成した。単位面積当たりの正極活物質層 2 b の量は 22.5 mg / cm^2 であった。

[0089] (b) 固体電解質層 3 の作製

縦 54 mm × 横 54 mm のサイズの開口部を有するマスクを、正極 2 の正極活物質層 2 b 側に配し、正極活物質層の場合に準じて静電スクリーン成膜で乾式成膜することにより固体電解質層 3 を形成した。具体的にはマスクの開口部を覆うように、リチウムイオン伝導性の固体電解質である $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2$

S₅固溶体（平均粒子径D₅₀（d₂）：10.20 μm、イオン伝導度：2.2 × 10⁻³ S/cm）を所定量堆積させた。そして、単動式プレスにより、厚み方向に2 MPaの圧力で加圧することにより固体電解質層3を形成した。このとき、固体電解質層3は、正極活物質層2bの上面および側面、ならびに絶縁層4aの内側の上面および側面を覆うように形成した。単位面積当たりの固体電解質層3の量は10.0 mg/cm²であった。

[0090] （c）負極1の作製

負極活物質と、リチウムイオン伝導性の固体電解質であるLi₂S-P₂S₅固溶体（平均粒子径D₅₀（d₁）：3.6 μm）とを、6：4の質量比で混合することにより混合物を得た。負極活物質としては、10 nmの厚みの非晶質炭素の層で天然黒鉛粒子（平均粒子径D₅₀：11.21 μm）を被覆した被覆粒子を用いた。

[0091] 固体電解質層3の中央部分が露出するような縦50 mm×横50 mmのサイズの開口部を有するマスクを固体電解質層3上に配し、正極活物質層の場合に準じて、スクリーン法により乾式成膜することにより上記の混合物を堆積させた。そして、単動式プレスにより、厚み方向に2 MPaの圧力で加圧することにより負極活物質層1bを形成した。単位面積当たりの負極活物質層1bの量は19.2 mg/cm²であった。

[0092] 負極活物質層1b上に、負極集電体1aとしての縦70 mm×横70 mm×厚み18 μmの銅箔を積層した。負極集電体1aの片面の周縁には、環状の絶縁層4bを、絶縁層4aと対向するように配置した。絶縁層4bの開口部は、縦55 mm×横55 mmの正方形であった。そして、絶縁層4aと絶縁層4bとを、接着させ、減圧下、11.6 kNで3秒間の力で、各層の厚み方向に加圧することにより、電極群を形成した。

[0093] （d）電池の組み立て

上記（c）で得られた電極群を、電力取り出し用の負極タブおよび正極タブを有するアルミニウムラミネートフィルムで形成された電池ケースに挿入し、電池ケース内のガスを真空ポンプで吸引しながら、電池ケースを熱融着

させることにより密封した。このとき、正極タブが正極集電体 2 a に、負極タブが負極集電体 1 a に、それぞれ電氣的に接続するようにした。その後、電極群に電池ケースごと、電極群の厚み方向に 1 0 0 0 M P a の圧力を加えて、全固体電池（単極セル）を作製した。固体電解質層の厚みを既述の手順で測定したところ、約 1 0 0 μ m であった。同様の全固体電池を合計 3 個作製した。

[0094] (2) 評価

(a) 全固体電池の湾曲状態

全固体電池の湾曲状態を目視にて観察し、下記の基準で評価した。

○：全固体電池の表面にうねりがなく、湾曲も見られない。平坦な台の上に置いたときに、台から 1 m m 以上浮く箇所がない。

△：全固体電池の表面にうねりがあり、湾曲している。平坦な台の上に置いたときに、台から 1 m m 以上 5 m m 以下浮く箇所がある。

×：全固体電池の表面に大きなうねりがあり、湾曲している。平坦な台の上に置いたときに、台から 5 m m 以上浮く箇所がある。

[0095] (b) 開回路電圧

加圧後の全固体電池の開回路電圧を、テスタなどで電池端子間の電圧を測定することにより求め、下記の基準で評価した。

○：全ての全固体電池で開回路電圧が 0. 7 5 V 以上である。

△：3 個中 2 個の全固体電池で、開回路電圧が 0. 7 5 V 以上である。

×：3 個中 1 個または 0 個の全固体電池で、開回路電圧が 0. 7 5 V 以上である。

[0096] (c) 充放電試験

全固体電池を、電極群の厚み方向に 0. 6 t / c m² ($\div$ 5 8 9 M P a) の圧力を加えた状態で、5 m A の電流で充電終止電圧 4 V まで定電流充電し、5 m A の電流で放電終止電圧 2. 7 V まで定電流放電した。このときの充放電曲線を下記の基準で評価した。

○：全ての全固体電池で、設計値の 9 0 % 以上の容量が得られる。

△：3個中2個の全固体電池で、設計値の90%以上の容量が得られる。

×：3個中1個または0個の全固体電池で、設計値の90%以上の容量が得られる。

[0097] (d) 平均粒子径D1およびD2の測定

全固体電池の電極群の断面の電子顕微鏡写真について、既述の手順で、正極および負極における第1固体電解質粒子の平均粒子径D1、ならびに固体電解質層における第2固体電解質粒子の平均粒子径D2を求めた。

実施例1では、D1およびD2は、用いた第1固体電解質粒子および第2固体電解質粒子のそれぞれの平均粒子径d1およびd2とほぼ同じになった。

[0098] (e) 充填率

固体電解質層の充填率を既述の手順で求めたところ、固体電解質層の充填率は、 $\geq 99\%$ であった。

[0099] 実施例2

平均粒子径 D_{50} (d21) が $10.20\mu\text{m}$ の第1粒子群と、平均粒子径 D_{50} (d22) が 5nm 以上 10nm 以下である第2粒子群とを、90:10の体積比で混合した混合物を用いて、固体電解質層3を形成した。このこと以外は、実施例1と同様にして、全固体電池を作製し、評価を行った。第1粒子群を構成する固体電解質粒子としては、LiおよびPを含む硫化物系固体電解質(イオン伝導度： $2.2 \times 10^{-3}\text{S/cm}$)粒子を用い、第2粒子群を構成する固体電解質粒子としては、LiおよびPを含む硫化物系固体電解質(イオン伝導度： $3.8 \times 10^{-4}\text{S/cm}$)粒子を用いた。

実施例2では、D1およびD2は、用いた第1固体電解質粒子および第2固体電解質粒子のそれぞれの平均粒子径d1およびd2とほぼ同じになった。また、第1粒子群および第2粒子群のそれぞれの平均粒子径D21およびD21は、用いた第1粒子群および第2粒子群のそれぞれの平均粒子径d21およびd22とほぼ同じになった。

[0100] 比較例1

$\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 固溶体（平均粒子径 $D_{50} (d_2) : 3.6 \mu\text{m}$ 、イオン伝導度： $3.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ）粒子を第2固体電解質粒子として用い、固体電解質層3を形成した。このこと以外は、実施例1と同様にして、全固体電池を作製し、評価を行った。

比較例1では、 D_1 および D_2 は、用いた第1固体電解質粒子および第2固体電解質粒子のそれぞれの平均粒子径 d_1 および d_2 とほぼ同じになった。

実施例1～2および比較例1の結果を表1に示す。実施例1～2はA1～A2であり、比較例1はB1である。

[0101] [表1]

	固体電解質層の 成膜状態	開回路電圧	充放電試験
A 1	○	○	△
A 2	○	○	○
B 1	△	△	×

[0102] 比較例1では、固体電解質層の成膜精度が低く、固体電解質層の表面に大きなうねりが生じ、膜厚にムラがあり、湾曲が見られた。また、比較例1では、開回路電圧や充放電試験における結果も低くなった。これは、固体電解質層における固体電解質粒子の充填性が低く、十分なイオン伝導性が得られなかったことによるものと考えられる。また、固体電解質層の成膜精度が低いことで、内部短絡が起こり易くなったことによるものと考えられる。

[0103] それに対し、実施例では、固体電解質層の成膜精度が高く、湾曲も見られなかった。また、実施例では、全固体電池における内部短絡の発生が抑制され、開回路電圧、充放電試験ともに良好な結果が得られた。これは、実施例では、正極や負極で用いた固体電解質粒子に比べて、平均粒子径の大きな固体電解質粒子を用いることで、流動性が向上し、固体電解質層の成形性が向上したため、イオン伝導性および成膜精度が向上したと考えられる。実施例2では、第1粒子群に粒径が小さな第2粒子群を併用することで、固体電解質粒子の流動性がさらに向上し、固体電解質層の高い成形性が確保できたと

考えられる。

[0104] 本発明を現時点での好ましい実施態様に関して説明したが、そのような開示を限定的に解釈してはならない。種々の変形および改変は、上記開示を読むことによって本発明に属する技術分野における当業者には間違いなく明らかになるであろう。したがって、添付の請求の範囲は、本発明の真の精神および範囲から逸脱することなく、すべての変形および改変を包含する、と解釈されるべきものである。

産業上の利用可能性

[0105] 本発明に係る全固体電池は、エネルギー密度を高めることができるため、高エネルギー密度が求められる様々な用途に有用である。

符号の説明

[0106] 1 : 負極、2 : 正極、1 a : 負極集電体、1 b : 負極活物質層、2 a : 正極集電体、2 b : 正極活物質層、3 : 固体電解質層、4 a, 4 b : 絶縁層、5 : スクリーン、6 : 粉体材料、7 : 電源、8 : 摺込体、9 : 電極、9 a : 活物質層、9 b : 集電体、11 : 負極活物質粒子、12 : 第1固体電解質粒子、13 : 正極活物質粒子、14 : 第2固体電解質粒子、14 a : 第1粒子群の固体電解質粒子、15 : 第2粒子群の固体電解質粒子

請求の範囲

- [請求項1] 正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に介在する固体電解質層とを含み、
前記正極および前記負極の少なくともいずれか一方は、第1固体電解質粒子を含み、
前記固体電解質層は、イオン伝導性の第2固体電解質粒子を含み、
前記第1固体電解質粒子の平均粒子径 D_1 および前記第2固体電解質粒子の平均粒子径 D_2 は、 $D_2 > D_1$ を充足する、全固体電池。
- [請求項2] 前記固体電解質層の厚みは、 $5\mu\text{m}$ 以上 $150\mu\text{m}$ 以下であり、かつ前記正極の厚みおよび前記負極の厚みよりも小さい、請求項1に記載の全固体電池。
- [請求項3] 前記平均粒子径 D_2 は、 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下であり、かつ前記固体電解質層の厚みの $1/2$ 以下である、請求項1または2に記載の全固体電池。
- [請求項4] 前記平均粒子径 D_1 は、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項5] 前記第2固体電解質粒子は、粒子径が $1\mu\text{m}$ 以上の第1粒子群と粒子径が $1\mu\text{m}$ 未満の第2粒子群とを含み、
前記第1粒子群の平均粒子径 D_{21} 、前記第2粒子群の平均粒子径 D_{22} 、および前記平均粒子径 D_1 は、 $D_{21} > D_1 > D_{22}$ を充足する、請求項1～4のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項6] 前記固体電解質層において、前記第1粒子群が占める割合は、 50 体積%以上である、請求項5に記載の全固体電池。
- [請求項7] 前記固体電解質層の充填率は、 99 体積%以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の全固体電池。
- [請求項8] 正極と、負極と、前記正極および前記負極の間に介在する固体電解質層とを含む電極群を形成する工程と、
前記電極群を加圧する加圧工程と、を備え、

前記正極および前記負極の少なくとも一方の電極は、第1固体電解質粒子を含み、

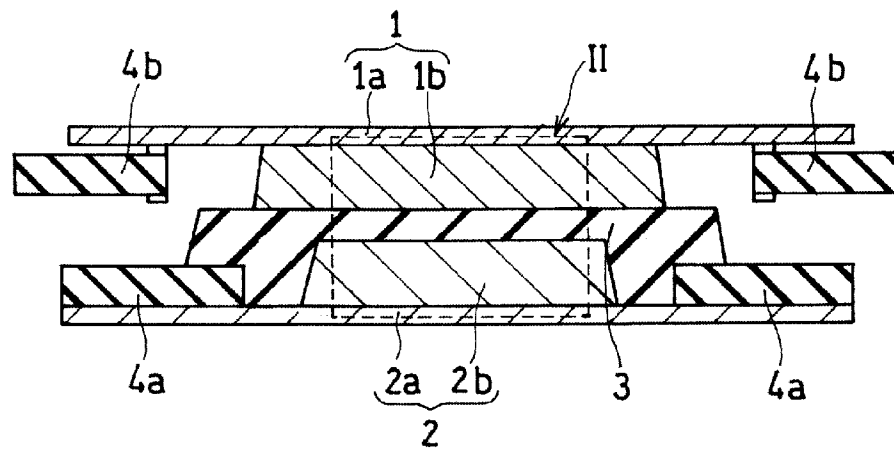
前記電極群を形成する工程において、前記固体電解質層は、イオン伝導性の第2固体電解質粒子を乾式成膜することにより形成され、

前記電極に使用される前記第1固体電解質粒子の平均粒子径 d_1 および前記固体電解質層に使用される前記第2固体電解質粒子の平均粒子径 d_2 は、 $d_2 > d_1$ を充足する、全固体電池の製造方法。

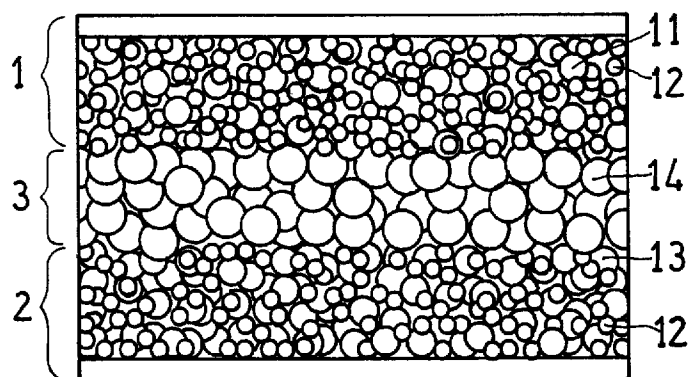
[請求項9] 前記加圧工程において、前記電極群に加えられる圧力が100 MPa以上1500 MPa以下である、請求項8に記載の全固体電池の製造方法。

[請求項10] 前記固体電解質層は、バインダを使用せずに形成される、請求項8または9に記載の全固体電池の製造方法。

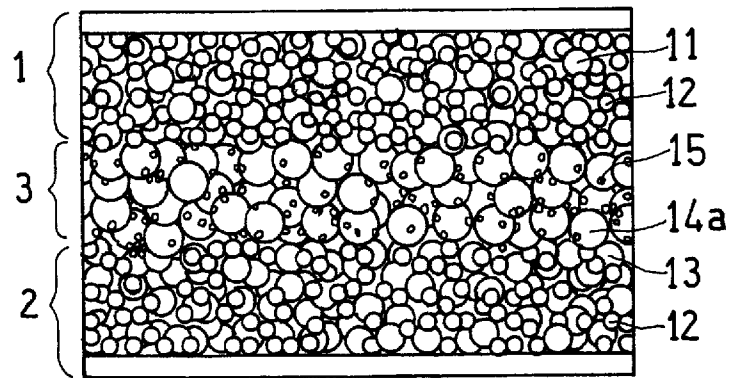
[図1]



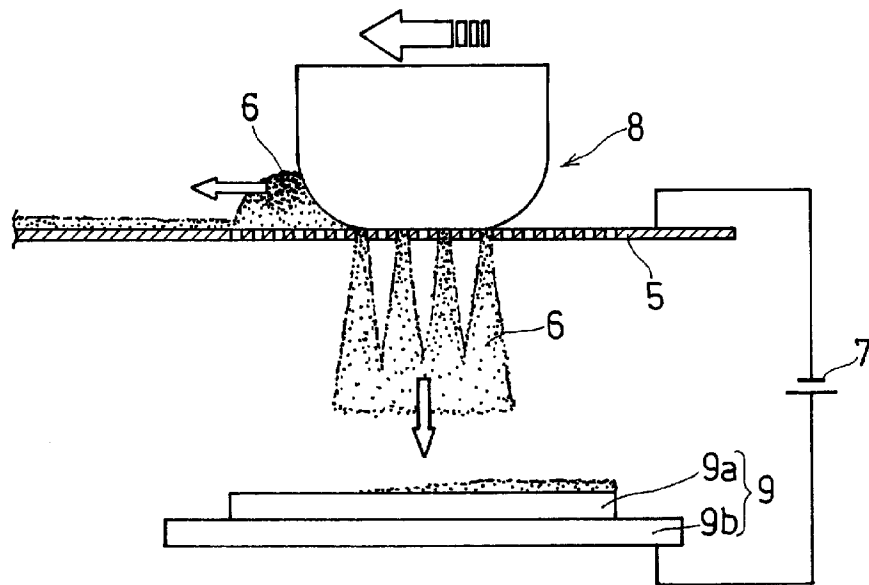
[図2A]



[図2B]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001979

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M10/0562 (2010.01) i, H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/62 (2006.01) i,
H01M10/052 (2010.01) i, H01M10/0585 (2010.01) i

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)

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0585

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X Y A	WO 2013/140565 A1 (TOSHIBA CORP.) 26 September 2013, paragraphs [0059]-[0076] & US 2014/0193689 A1, paragraphs [0065]-[0083]	1-4, 8, 10 7, 9 5-6
X Y	JP 2014-35812 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 24 February 2014, paragraphs [0028]-[0031] (Family: none)	1, 4, 7 7, 9
X	WO 2011/10557 4 A1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 01 September 2011, claims 1-2, paragraphs [0079], [0088]-[0098], [0110] & US 2013/0040206 A1, claims 1-2, paragraphs [0093], [0102]-[0112], [0123] & CN 102859780 A	1-4, 8, 9
X	JP 2016-502746 A (LG CHEM LTD.) 28 January 2016, claims 1, 4, 5, 13, paragraphs [0065]-[0087] & US 2016/0043430 A1, claims 1, 4, 5, 13, paragraphs [0081]-[0106] & WO 2015/080450 A1 & EP 2899793 A1	1, 3, 4
X	JP 2017-16793 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 19 January 2017, paragraphs [0073]-[0088] & US 2016/0380266 A1, paragraphs [0112]-[0135] & EP 3113252 A1 & CN 106299268 A	1, 4, 8, 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

"I" 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

26 March 2018 (26.03.2018)

Date of mailing of the international search report

03 April 2018 (03.04.2018)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/001979

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-162733 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 05 September 2016, paragraphs [0053]-[0072] & US 2016/0260963 A1, paragraphs [0058]-[0077]	1, 4, 8, 9
A	JP 2013-157084 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 15 August 2013 (Family: none)	1-10
A	WO 2010/064288 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 10 June 2010 & US 2011/0123868 A1 & CN 101911369 A	1-10
A	WO 2011/052094 A1 (TOYOTA MOTOR CORP.) 05 May 2011 & US 2012/0216394 A1 & CN 102598391 A	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M10/0562(2010.01)i, H01M4/13(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i,
H01M10/0585(2010.01)i

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))

Int.Cl. H01M10/0562, H01M4/13, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0585

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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
X Y A	W0 2013/140565 A1 (株式会社東芝) 2013.09.26, 段落 0059-0076 00& US 2014/0193689 A1, [0065]-[0083]	1-4, 8, 10 7, 9 5-6
X Y	JP 2014-35812 A (トヨタ自動車株式会社) 2014.02.24, 段落 0028-0031 (ファミリーなし)	1, 4, 7 7, 9
X	W0 2011/105574 A1 (日本ゼオン株式会社) 2011.09.01, 請求項 1-2、 段落 0079, 0088-0098, 0110 & US 2013/0040206 A1, 請求項	1-4, 8, 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。

* 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	「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

26.03.2018

国際調査報告の発送日

03.04.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小森 利永子

4 X

4 4 9 1

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 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
	1-2, [0093], [0102]-[0112], [0123] & CN 102859780 A	
X	JP 2016-502746 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2016.01.28, 請求項 1, 4, 5, 13、段落 0065-0087 & US 2016/0043430 A1, 請求項 1, 4, 5, 13, [0081]-[0106] & WO 2015/080450 A1 & EP 2899793 A1	1, 3, 4
X	JP 2017-16793 A (トヨタ自動車株式会社) 2017.01.19, 段落 0073-0088 & US 2016/0380266 A1, [0112]-[0135] & EP 3113252 A1 & CN 106299268 A	1, 4, 8, 9
X	JP 2016-162733 A (トヨタ自動車株式会社) 2016.09.05, 段落 0053-0072 & US 2016/0260963 A1, [0058]-[0077]	1, 4, 8, 9
A	JP 2013-157084 A (トヨタ自動車株式会社) 2013.08.15, (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2010/064288 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2010.06.10, & US 2011/0123868 A1 & CN 101911369 A	1-10
A	WO 2011/052094 A1 (トヨタ自動車株式会社) 2011.05.05, & US 2012/0216394 A1 & CN 102598391 A	1-10