

(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
2020年9月3日(03.09.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/175630 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/0562 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0585 (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/008067

(22) 国際出願日: 2020年2月27日(27.02.2020)

(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 2019-034332 2019年2月27日(27.02.2019) 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: 益子 泰輔 (MASUKO Taisuke);
〒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). 田中 一正 (TANAKA Kazumasa); 〒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).

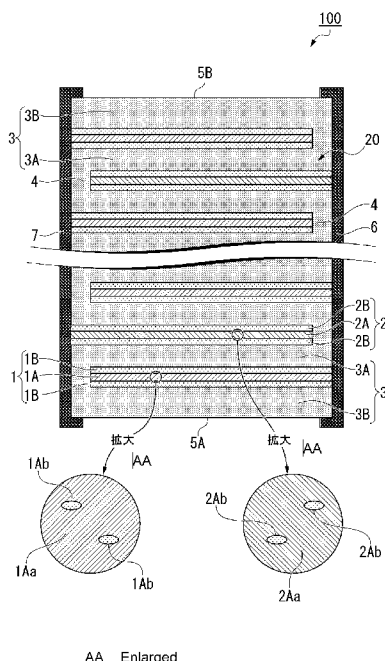
(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.);
〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(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, 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, JP, 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,

(54) Title: SOLID-STATE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体二次電池

[図1]



(57) Abstract: This solid-state secondary battery (100) has a positive electrode layer (1) including a positive electrode current collector (1A) and a positive electrode active material layer (1B), a negative electrode layer (2) including a negative electrode current collector (2A) and a negative electrode active material layer (2B), and a solid electrolyte layer (3) containing a solid electrolyte, wherein a laminate (20) is formed through alternate lamination of the positive electrode layer (1) and the negative electrode layer (2) with the solid electrolyte layer (3) therebetween, and the positive electrode current collector (1A) and the negative electrode current collector (2A) are each formed of a main portion (1Aa, 2Aa) including a first element as a main component, and a sub portion (1Ab, 2Ab) including a second element which is an element different from the first element.

(57) 要約: この全固体二次電池(100)は、正極集電体(1A)と正極活物質層(1B)とを含む正極層(1)と、負極集電体(2A)と負極活物質層(2B)とを含む負極層(2)と、固体電解質を含む固体電解質層(3)と、を有し、正極層(1)及び負極層(2)が固体電解質層(3)を介して交互に積層された積層体(20)をなし、前記正極集電体(1A)及び前記負極集電体(2A)はそれぞれ、主成分として、第1元素を含む主部(1Aa、2Aa)と、前記第1元素とは異なる元素である第2元素を含む副部(1Ab、2Ab)とからなる。

[続葉有]

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, 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:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：全固体二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、全固体二次電池に関する。

本願は、2019年2月27日に、日本に出願された特願2019-034332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ては、小型軽量化、薄型化、信頼性の向上が強く望まれている。現在、汎用的に使用されているリチウムイオン二次電池は、従来から、イオンを移動させるための媒体として有機溶媒等の電解質（電解液）が使用されている。しかし、上記の構成の電池では、電解液が漏出するおそれがある。

[0003] 電解液に用いられる有機溶媒等は可燃性物質であるため、電池の安全性をさらに高めることが求められている。そこで、電池の安全性を高めるための一つの対策は、電解質として、電解液に代えて、固体電解質を用いることが提案されている。さらに、電解質として固体電解質を用いるとともに、その他の構成要素も固体で構成されている全固体二次電池の開発が進められている。

[0004] 特許文献1には、空气中で安定な酸化物系固体電解質を用い、全固体二次電池を構成する正極集電体、負極集電体、正極活物質、負極活物質、固体電解質をそれぞれシート化し、積層して積層体を形成した後に、同時に焼成するという製造方法により作製される全固体二次電池が記載されている。この時、集電体元素として、Ag、Pd、Au、Ptなどを使用している。

[0005] 特許文献2には、集電体元素として、Cu、Niなどを用い、低酸素雰囲気化で焼成する全固体二次電池に記載している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2007／135790号

特許文献2：特開2007－227362号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、1種類の元素からなる金属もしくは2種類以上の元素からなる合金によって一様に構成された正極集電体、負極集電体を用いた場合には、サイクル特性が悪いという課題があった。

[0008] 本発明は、良好なサイクル特性を有する全固体二次電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

[0010] (1) 本発明の第1の態様に係る全固体二次電池は、正極集電体と正極活物質層とを含む正極層と、負極集電体と負極活物質層とを含む負極層と、固体電解質を含む固体電解質層とを有し、前記正極層及び前記負極層が固体電解質層を介して交互に積層された積層体をなし、前記正極集電体及び前記負極集電体は、主成分として、第1元素を含む主部と、前記第1元素とは異なる元素である第2元素を含む副部とからなる。

[0011] (2) (1)に記載の全固体二次電池は、前記第1元素が、Cu、Ni、Fe、Ag、Au、Pd、及び、Ptからなる群から選択された元素であり、前記第2元素が、Cu、Ni、Fe、Ag、Au、Pd、Pt、V、Ti、Mn、Co、Zr、Si、Ge、Li、及び、Alからなる群から選択された1種以上の元素であってもよい。

[0012] (3) (1)又は(2)に記載の全固体二次電池は、前記第1元素に対して前記第2元素の重量割合が、0.0002%以上、20%以下の範囲内であってもよい。

[0013] (4) (1) ~ (3) に記載の全固体二次電池は、前記副部の円面積換算径 d が $0.5 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。ここで、円面積換算径 d とは、SEM 像中の副部の面積を S としたとき、 $d = (S / \pi)^{(1/2)} \times 2$ で算出される。

[0014] (5) (1) ~ (4) に記載の全固体二次電池は、前記副部が、前記主部に前記第2元素を含む元素を偏析させることによって得られてもよい。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、良好なサイクル特性を有する全固体二次電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] 本実施形態に係る全固体二次電池の断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0017] 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、本実施形態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物質、寸法等は一例であって、本実施形態はそれらに限定されるものではなく、本発明の効果を奏する範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0018] 全固体二次電池としては、全固体リチウムイオン二次電池、全固体ナトリウムイオン二次電池、全固体マグネシウムイオン二次電池等が挙げられる。以下、全固体リチウムイオン二次電池を例として説明するが、本発明は全固体二次電池一般に適用可能である。

[0019] 図1は、本実施形態に係る全固体リチウムイオン二次電池の要部を拡大した断面模式図である。

図1に示す全固体リチウムイオン二次電池は、第1電極層と第2電極層と固体電解質層とを有する積層体を備える。以下、第1電極層と、第2電極層は、いずれか一方が正極として機能し、他方が負極として機能する。電極層の正負は、外部端子にいずれの極性を繋ぐかによって変化する。以下、理解

を容易にするために、第1電極層を正極層とし、第2電極層を負極層として説明する。

[0020] 全固体リチウムイオン二次電池100は、正極集電体1Aと正極活物質層1Bとを含む正極層1と、負極集電体2Aと負極活物質層2Bとを含む負極層2と、固体電解質を含む固体電解質層3と、を有すると共に、正極層1及び負極層2が固体電解質を含む固体電解質層3を介して交互に積層された積層体20を備えている。

[0021] 正極層1はそれぞれ第1外部端子6に接続され、負極層2はそれぞれ第2外部端子7に接続されている。第1外部端子6と第2外部端子7は、外部との電気的な接点である。

[0022] (積層体)

積層体20は、正極層1と、負極層2と、固体電解質層3とを有する。

[0023] 積層体20において正極層1と負極層2は、固体電解質層3（より詳細には層間固体電解質層3A）を介して交互に積層されている。正極層1と負極層2の間で固体電解質層3を介したリチウムイオンの授受により、全固体リチウムイオン二次電池100の充放電が行われる。

正極層1及び負極層2の積層数に特に限定はないが、正極層1と負極層2の合計数で、一般に10層以上200層以下の範囲内にあり、好ましくは20層以上100層以下の範囲内である。

[0024] (正極層及び負極層)

正極層1は、正極集電体1Aと正極活物質を含む正極活物質層1Bとを有する。正極集電体1Aは、主成分として、第1元素を含む主部1Aaと、第1元素とは異なる元素である第2元素を含む副部1Abとからなる。

負極層2は、負極集電体2Aと、負極活物質を含む負極活物質層2Bとを有する。負極集電体2Aも正極集電体1Aと同様に、主成分として、第1元素を含む主部2Aaと、第1元素とは異なる元素である第2元素を含む副部2Abとからなる。正極集電体1A及び負極集電体2Aは、層状に形成されていてもよい。

[0025] 正極集電体 1 A の主部 1 A a 及び負極集電体 2 A の主部 2 A a は、導電率が高い少なくとも 1 つの元素（第 1 元素）を含む。導電率が高い第 1 元素としては、例えば、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、銀（Ag）、金（Au）、パラジウム（Pd）、及び、プラチナ（Pt）からなる群から選択された元素からなるものが挙げられる。これらの金属元素のうち、導電率の高さに加えて、製造コストも考慮すると、銅、ニッケルが好ましい。更に、銅は正極活物質、負極活物質及び固体電解質と反応し難い。正極集電体 1 A と負極集電体 2 A を構成する物質は、同一でもよいし、異なってもよい。正極集電体 1 A の主部 1 A a 及び負極集電体 2 A の主部 2 A a は、さらに金属酸化物を含んでいてもよい。金属酸化物としては、CuO、Cu₂O、NiO、Fe₂O₃、Fe₃O₄、PdO 等が挙げられる。

[0026] 正極集電体 1 A の副部 1 A b 及び負極集電体 2 A の副部 2 A b は、主部 1 A a を構成する第 1 元素とは異なる元素である第 2 元素を含む。

第 2 元素は、銅（Cu）、ニッケル（Ni）、鉄（Fe）、銀（Ag）、金（Au）、パラジウム（Pd）、プラチナ（Pt）、バナジウム（V）、チタン（Ti）、マンガン（Mn）、コバルト（Co）、ジルコニウム（Zr）、シリコン（Si）、ゲルマニウム（Ge）、リチウム（Li）、及び、アルミニウム（Al）からなる群から選択された 1 種以上の元素である。

ここで、本明細書において、「副部」とは、正極集電体あるいは負極集電体において、集電体の主成分として含まれる第 1 元素とは異なる元素の濃度分布が高くなっている箇所である。従って、正極集電体 1 A は、主成分である主部 1 A a からなる集電体中に副部 1 A b が点在あるいは分散あるいは混在する構成である。副部 1 A b は、主部 1 A a からなる集電体中に第 2 元素を含む元素が偏析することによって生成される。同様に、負極集電体 2 A は、主成分である主部 2 A a からなる集電体中に副部 2 A b が点在あるいは分散あるいは混在する構成である。副部 2 A b は、主部 2 A a からなる集電体中に第 2 元素を含む元素が偏析することによって生成される。図 1 において、正極集電体 1 A 及び負極集電体 2 A の一部（点線の円で示した箇所）を拡

大して、主部からなる集電体中に副部が点在あるいは分散あるいは混在する構成を示した。

第1元素として用いられる元素と、第2元素として用いられる元素とで共通する元素があるが、主部と副部とは互いに異なる元素からなるものであり、同じ元素からなることはない。

[0027] 正極集電体及び負極集電体がかかる構成を有すると、全固体二次電池のサイクル特性が良好になる。この理由は現時点では定かではないが、以下のよう
に推測している。集電体は主成分として含まれる第1元素とは異なる第2元素を含む副部を有することにより、集電体内では電子伝導性が異なる箇所
ができる。集電体内で電子伝導性が異なる箇所が存在することによって、電
子の取り出され方に差が生じるため、全固体二次電池のサイクル特性が良好
になる。

[0028] 正極集電体1A及び負極集電体2Aのそれぞれにおいて、第1元素に対し
て第2元素の重量割合が0.0002以上、20%以下の範囲内であることが
好ましい。

かかる構成によれば、全固体二次電池のサイクル特性がより良好となる。

第1元素に対して第2元素の重量割合が0.0002%未満ではサイクル特
性にはほとんど影響がない。また、20%を超えると集電体中の偏析が多すぎ
るため、かえってサイクル特性が悪化するものと考えられる。第1元素に対
する第2元素の重量割合は、より好ましくは15%以下であり、さらに好ま
しくは10%以下であり、なお一層好ましくは1%以下である。

[0029] 第1元素に対する第2元素の重量割合は公知の方法で得ることができる。
例えば、レーザー照射型誘導プラズマ質量分析(Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: LA-ICP-MS)を用いて得ることがで
きる。LA-ICP-MSを用いれば、集電体の断面あるいは表面にレーザ
ー光を集光して照射し、蒸発・微粒子化し、プラズマ内で分解、イオン化し
て、生成したイオンを質量分析計で測定することにより、第1元素及び第2

元素の重量を得ることができる。レーザー光が照射された領域が分析対象となるため、レーザー光のスポット径を絞り込んで集電体からの局所的な情報を得ることができる。また、レーザー光のスポット径が金属集電体の厚さより大きい場合であっても、第1金属元素と第2金属元素との重量割合を比べることより正確な重量割合を得ることができる。

[0030] 正極集電体1Aの副部1Ab及び負極集電体2Aの副部2Abの円面積換算径dは、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

かかる構成によれば、全固体二次電池のサイクル特性がより良好となる。

円面積換算径が $0.5\mu\text{m}$ より大きいと集電体中の偏析が大きすぎるため、かえってサイクル特性が悪化するものと考えられる。

[0031] 本明細書において「円面積換算径」とは、集電体の任意の所定数n枚（例えば、 $n=2$ ）の断面の電子顕微鏡（SEM）像を得て、各断面のSEM像において任意に所定数m個（例えば、 $m=20$ ）の各副部の像の面積Sとし、 $d = (S/\pi)^{1/2} \times 2$ で得られたものである。上述の通り、こうして得られた $n \times m$ 個の副部の「円面積換算径」のうち、最大径が $0.5\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0032] 正極集電体1A及び負極集電体2Aの厚さは限定するものではないが、目安を例示すれば、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $30\mu\text{m}$ 以下の範囲にある。

[0033] 正極活物質層1Bは、正極集電体1Aの片面又は両面に形成される。例えば、全固体リチウムイオン二次電池100の積層方向の最上層に位置する正極層1には、積層方向上側において対向する負極層2が無い。そのため、全固体リチウムイオン二次電池100の最上層に位置する正極層1において正極活物質層1Bは、積層方向下側の片面のみにあればよいが、両面にあっても特に問題はない。負極活物質層2Bも正極活物質層1Bと同様に、負極集電体2Aの片面又は両面に形成される。正極活物質層1B及び負極活物質層2Bの厚さは、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。正極活物質層1B及び負極活物質層2Bの厚さを $0.5\mu\text{m}$ 以上とすることによって、全固体リチウムイオン二次電池の電気容量を高くすることで

き、一方、厚さを $5.0\mu\text{m}$ 以下とすることによって、リチウムイオンの拡散距離が短くなるため、さらに全固体リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減させることができる。

[0034] 正極活物質層1B及び負極活物質層2Bは、それぞれリチウムイオンと電子を授受する正極活物質または負極活物質を含む。この他、導電助剤等を含んでもよい。正極活物質及び負極活物質は、リチウムイオンを効率的に挿入、脱離できることが好ましい。

[0035] 正極活物質層1B又は負極活物質層2Bを構成する活物質には明確な区別がなく、2種類の化合物の電位を比較して、より貴な電位を示す化合物を正極活物質として用い、より卑な電位を示す化合物を負極活物質として用いることができる。そのため、以下、まとめて活物質について説明する。

[0036] 活物質には、遷移金属酸化物、遷移金属複合酸化物等を用いることができる。例えば、遷移金属酸化物、遷移金属複合酸化物としては、リチウムマンガ複合酸化物 $\text{Li}_2\text{Mn}_a\text{Ma}_{1-a}\text{O}_3$ ($0.8 \leq a \leq 1$ 、 $\text{Ma} = \text{Co}$ 、 Ni)、コバルト酸リチウム (LiCoO_2)、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2)、リチウムマンガンスピネル (LiMn_2O_4)、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$) で表される複合金属酸化物、リチウムバナジウム化合物 (LiV_2O_5)、オリビン型 LiM_bPO_4 (ただし、 M_b は、 Co 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 Mg 、 Nb 、 Ti 、 Al 、 Zr より選ばれる1種類以上の元素)、リン酸バナジウムリチウム ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 又は LiVOPO_4)、 Li_2MnO_3 – LiM_cO_2 ($\text{M}_c = \text{Mn}$ 、 Co 、 Ni) で表される Li 過剰系固溶体正極、チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、ピロリン酸化合物 $\text{Li}_{1+x}\text{FeP}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x \leq 1$)、 $\text{Li}_{1-x}\text{VP}_2\text{O}_7$ ($0 \leq x < 1$)、 $\text{Li}_2\text{M}_d\text{P}_2\text{O}_7$ ($\text{M}_d = \text{Mn}$ 、 Co 、 Fe 、 Ni)、 $\text{Li}_s\text{Ni}_t\text{Co}_u\text{Al}_v\text{O}_2$ ($0.9 < s < 1.3$ 、 $0.9 < t+u+v < 1.1$) で表される複合金属酸化物等が挙げられる。

[0037] 正極集電体1A及び負極集電体2Aは、それぞれ正極活物質及び負極活物質を含んでもよい。それぞれの集電体に含まれる活物質の含有比は、集電体

として機能する限り特に限定はされない。例えば、正極集電体／正極活物質、又は負極集電体／負極活物質が体積比率で90／10から60／40の範囲であることが好ましい。

[0038] 正極集電体1A及び負極集電体2Aがそれぞれ正極活物質及び負極活物質を含むことにより、正極集電体1Aと正極活物質層1B及び負極集電体2Aと負極活物質層2Bとの密着性が向上する。

[0039] (固体電解質層)

図1に示されるように、固体電解質層3は、正極活物質層1Bと負極活物質層2Bとの間に位置する層間固体電解質層3Aを有する。

固体電解質層3は、正極層1（正極集電体1A）及び負極層2（負極集電体2A）のいずれか一方又は両方（図1においては両方）の外側に位置する最外固体電解質層3Bを更に有してもよい。ここで、「外側」とは、積層体20の表面5A、5Bに最も近い正極層1あるいは負極層2の外側を意味する。

固体電解質層3は、最外固体電解質層3Bを有さなくてもよく、この場合、積層体20の表面5A、5Bは、正極層1または負極層2となる。

[0040] 固体電解質層3には、電子の伝導性が小さく、リチウムイオンの伝導性が高い物質を用いるのが好ましい。固体電解質は、例えば、 $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ などのペロブスカイト型化合物や、 $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ などのリシコン型化合物、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ などのガーネット型化合物、 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ や $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ などのナシコン型化合物、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ や Li_3PS_4 などのチオリシコン型化合物、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ や $\text{Li}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ などのガラス化合物、 Li_3PO_4 や $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ や $\text{Li}_{2.9}\text{PO}_{3.3}\text{N}_{0.46}$ などのリン酸化合物、よりなる群から選択される少なくとも一種であることが望ましい。

[0041] 固体電解質層3は、正極層1及び負極層2に用いられる活物質に合わせて選択することが好ましい。例えば、固体電解質層3は、活物質を構成する元

素と同一の元素を含むことがより好ましい。固体電解質層 3 が、活物質を構成する元素と同一の元素を含むことで、正極活物質層 1 B 及び負極活物質層 2 B と固体電解質層 3 との界面における接合が、強固なものになる。また正極活物質層 1 B 及び負極活物質層 2 B と固体電解質層 3 との界面における接触面積を広くできる。

[0042] 層間固体電解質層 3 A の厚さは、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $20.0\ \mu\text{m}$ 以下の範囲にあることが好ましい。層間固体電解質層 3 A の厚さを $0.5\ \mu\text{m}$ 以上とすることによって、正極層 1 と負極層 2 との短絡を確実に防止することができ、また厚さを $20.0\ \mu\text{m}$ 以下とすることによって、リチウムイオンの移動距離が短くなるため、さらに全固体リチウムイオン二次電池の内部抵抗を低減させることができる。

[0043] 最外固体電解質層 3 B の厚さは、特に制限されないが、例えば、目安を例示すれば、 $20\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。 $20\ \mu\text{m}$ 以上の厚みを有する場合、積層体 20 の表面 5 A、5 B に最も近い正極層 1 あるいは負極層 2 が焼成工程における雰囲気の影響により酸化されにくく、容量が高い全固体リチウムイオン二次電池となる。また、 $100\ \mu\text{m}$ 以下の厚みとすれば、高温高湿といった環境下においても十分な耐湿性が確保され信頼性が高くかつ体積エネルギー密度が高い全固体リチウムイオン二次電池となる。

[0044] (マージン層)

積層体 20 は、図 1 に示すように、固体電解質を含むと共に、正極層 1 および負極層 2 のそれぞれに並んで配置するマージン層 4 を備えてもよい。

マージン層 4 は、層間固体電解質層 3 A と正極層 1 との段差、ならびに層間固体電解質層 3 A と負極層 2 との段差を解消するために設けることが好ましい。したがってマージン層 4 は、固体電解質層 3 の主面において、正極層 1 ならびに負極層 2 以外の領域に、正極層 1 または負極層 2 と略同等の高さで（すなわち、正極層 1 および負極層 2 のそれぞれに並んで配置するように）形成される。マージン層 4 の存在により、固体電解質層 3 と正極層 1 なら

びに固体電解質層3と負極層2との段差が解消されるため、固体電解質層3と各電極層との緻密性が高くなり、全固体電池の焼成による層間剥離（デラミネーション）や反りが生じにくくなる。

[0045] マージン層4を構成する材料は、特に限定されないが後述する焼成工程において、固体電解質3と熱収縮挙動が類似している材料を含むことが好ましい。例えば、固体電解質3がリン酸チタンアルミニウムリチウム $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)であれば、マージン層4もリン酸チタンアルミニウムリチウム $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq x \leq 0.6$)を含んでいることが好ましい。固体電解質3とマージン層4が同一の材料で構成されているため熱収縮差による亀裂（クラック）が生じにくく、固体電解質3とマージン層4の界面接合が良好となる。また、マージン層4は固体電解質以外の材料を含んでいてもよく、マージン層4を構成する材料として、例えば正極活物質1B又は負極活物質層2Bを構成する活物質材料、焼結性改善に効果があるガラス材料（ Bi_2O_3 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 ZnO などを含む）などがあげられる。

[0046] （端子）

全固体リチウムイオン二次電池100の第1外部端子6及び第2外部端子7には、導電率が高い材料を用いることが好ましい。例えば、銀（Ag）、金（Au）、プラチナ（Pt）、アルミニウム（Al）、銅（Cu）、スズ（Sn）、ニッケル（Ni）、クロム（Cr）を用いることができる。端子は、単層でも複数層でもよい。

[0047] （保護層）

全固体リチウムイオン二次電池100は、積層体20や端子を電氣的、物理的、化学的に保護する保護層（図示せず）を積層体20の外周に有してもよい。保護層を構成する材料としては絶縁性、耐久性、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、ガラスやセラミックス、熱硬化性樹脂や光硬化性樹脂を用いるのが好ましい。保護層の材料は1種類だけでも良いし、複数を併用してもよい。また、保護層は単層でもよいが、複数層備

えていた方が好ましい。その中でも熱硬化性樹脂とセラミックスの粉末を混合させた有機無機ハイブリットが特に好ましい。

[0048] (全固体リチウムイオン二次電池の製造方法)

全固体リチウムイオン二次電池 100 の製造方法は、同時焼成法を用いてもよいし、逐次焼成法を用いてもよい。同時焼成法は、各層を形成する材料を積層し、一括焼成により積層体を作製する方法である。逐次焼成法は、各層を順に作製する方法であり、各層を作製する毎に焼成工程が入る。同時焼成法を用いた方が、全固体リチウムイオン二次電池 100 の作業工程を少なくすることができる。また同時焼成法を用いた方が、得られる積層体 20 が緻密になる。以下、同時焼成法を用いる場合を例に説明する。

[0049] 同時焼成法は、積層体 20 を構成する各材料のペーストを作成する工程と、ペーストを塗布乾燥してグリーンシートを作製する工程と、グリーンシートを積層し、作製した積層体を同時焼成する工程とを有する。

[0050] まず積層体 20 を構成する正極集電体 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、負極集電体 2 A、及び、マージン層 4 の各材料をペースト化する。

[0051] 正極集電体 1 A 及び負極集電体 2 A は、通常の方法で集電体用ペーストを作製した場合、副部 1 A b 及び 2 A b を構成する第 2 元素は焼成後、活物質層、固体電解質層に拡散してしまい、集電体には残らず、偏析を形成することができない。

そこで、集電体の主部 1 A a 及び 2 A a を構成する第 1 元素を含む粉末に副部 1 A b 及び 2 A b を構成する第 2 元素を含む粉末をコーティングすることにより、焼成後においても、集電体に残り、副部 1 A b 及び 2 A b を形成する。コーティング方法としては、後述する実施例で用いたレジネート（有機金属溶液）法だけでなく、その他の公知のコーティング手法を用いてもよい。

副部の大きさや量をかえる手法として例えば、はじめに偏析させる元素が多量に付いた（コーティングの厚みが厚い）集電体元素粉末を作製し、この

コーティングされた集電体元素粉末と、コーティングされていない集電体元素粉末とを混合し、副部の大きさや量に応じて、コーティングされた集電体元素粉末とコーティングされていない集電体元素粉末の割合を変えるという手法を用いることができる。

[0052] ペースト化の方法は、特に限定されない。例えば、ビヒクルに各材料の粉末を混合してペーストが得られる。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、バインダーが含まれる。かかる方法により、正極集電体 1 A 用のペースト、正極活物質層 1 B 用のペースト、固体電解質層 3 用のペースト、負極活物質層 2 B 用のペースト、及び、負極集電体 2 A 用のペースト、マージン層 4 用のペーストを作製する。

[0053] 次いで、グリーンシートを作製する。グリーンシートは、作製したペーストを P E T（ポリエチレンテレフタレート）などの基材上に所望の順序で塗布し、必要に応じ乾燥させた後、基材を剥離し、得られる。ペーストの塗布方法は、特に限定されない。例えば、スクリーン印刷、塗布、転写、ドクターブレード等の公知の方法を採用することができる。

[0054] 積層体 2 0 を作製するに際し、以下に説明する正極ユニット及び負極ユニットを準備し、積層体を作製することができる。

[0055] まず P E T フィルム上に固体電解質層 3 用ペーストをドクターブレード法でシート状に形成し、乾燥して固体電解質層シートを形成する。得られた固体電解質層シート上に、スクリーン印刷により正極活物質層 1 B 用ペーストを印刷、乾燥し、正極活物質層 1 B を形成する。

[0056] 次いで、作製された正極活物質層 1 B 上に、スクリーン印刷により正極集電体 1 A 用ペーストを印刷、乾燥し、正極集電体 1 A を形成する。更にその上に、スクリーン印刷により正極活物質層 1 B 用ペーストを再度印刷し、乾燥する。そして、正極層 1 以外の固体電解質層シートの領域に、マージン層 4 用ペーストをスクリーン印刷し、乾燥することで正極層 1 と略同等の高さのマージン層 4 を形成する。そして、P E T フィルムを剥離することで、固体電解質層 3 の主面に、正極活物質層 1 B / 正極集電体 1 A / 正極活物質層

1 Bがこの順で積層された正極層 1 とマージン層 4 とが形成された正極ユニットが得られる。

[0057] 同様の手順にて、固体電解質層 3 の主面に、負極活物質層 2 B／負極集電体 2 A／負極活物質層 2 Bがこの順に積層された負極層 2 とマージン層 4 とが形成された負極ユニットが得られる。

[0058] そして正極ユニットと負極ユニットを交互にそれぞれの一端が一致しないようにオフセットを行い積層し、全固体電池の積層体が作製される。なお、積層体の積層方向の両端に配置する正極ユニットあるいは負極ユニットについては、固体電解質層 3 はそれぞれ、最外固体電解質層 3 Bを用い、その間に配置する正極ユニットあるいは負極ユニットについては、固体電解質層 3 はそれぞれ、層間固体電解質層 3 Aを用いる。

[0059] 前記製造方法は、並列型の全固体電池を作製するものであるが、直列型の全固体電池の製造方法は、正極層 1 の一端と負極層 2 の一端とが一致するように、つまりオフセットを行わないで積層すれば良い。

[0060] さらに、作製した積層体を一括して金型プレス、温水等方圧プレス（W I P）、冷水等方圧プレス（C I P）、静水圧プレスなどで加圧し、密着性を高めることができる。加圧は加熱しながら行う方が好ましく、例えば 40～95℃で実施することができる。

[0061] 作製した積層体は、ダイシング装置を用いてチップに切断し、次いで脱バイおよび焼成することにより全固体電池の積層体が製造される。

[0062] 作製した積層体 20 をセラミック台上に載置し、例えば、窒素雰囲気下で 600℃～1000℃に加熱し焼成を行うことにより焼結体を得る。焼成時間は、例えば、0.1～3 時間とする。還元雰囲気であれば、窒素雰囲気の代わりに、例えば、アルゴン雰囲気、窒素水素混合雰囲気で焼成を行ってもよい。

[0063] 焼成工程の前に、焼成工程とは別の工程として脱バインダー処理を行うことができる。

焼成前に積層体 20 に含まれるバインダー成分を加熱分解することで、焼

成工程におけるバインダー成分の急激な分解を抑制することができる。脱バインダー処理は、例えば、窒素雰囲気下で300℃～800℃の範囲の温度で、0.1～10時間にわたって行われる。還元雰囲気であれば、窒素雰囲気の代わりに、例えば、アルゴン雰囲気、窒素水素混合雰囲気で焼成を行ってもよい。

[0064] 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。そのほかの方法としてサンドブラストにて研磨しても良い。この方法では特定の部分のみを削ることができるため好ましい。

[0065] (端子形成)

焼結した積層体20（焼結体）に第1外部端子6と第2外部端子7をつける。第1外部端子6及び第2外部端子7は、正極集電体1Aと負極集電体2Aにそれぞれ電氣的に接触するよう形成する。例えば、焼結体の側面から露出した正極集電体1Aと負極集電体2Aに対しスパッタ法、ディッピング法、スプレーコート法等の公知の手段により形成できる。

所定の部分にのみ形成する場合は、例えばテープにてマスキング等を施してから形成する。

[0066] 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

[0067] [実施例1]

(固体電解質層用ペーストの作製)

$\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ の粉末100部に対して、溶媒としてエタノール100部、トルエン200部をボールミルで加えて湿式混合した。その後、バインダーとしてポリビニルブチラル系バインダー16部と

、可塑剤としてフタル酸ベンジルブチル 4、8 部をさらに投入し、混合して固体電解質層ペーストとして調製した。

この固体電解質層用ペーストをドクターブレード法で PET フィルムを基材としてシート成形し、最外固体電解質層シート、及び、層間固体電解質層シートを得た。最外固体電解質層シート及び層間固体電解質層シートの厚さはいずれも $15\ \mu\text{m}$ とした。

[0068] (正極活物質層用ペーストおよび負極活物質層用ペーストの作製)

正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストは、活物質である $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の粉末 100 部に対して、バインダーとしてエチルセルロース 15 部と、溶媒としてジヒドロターピネオール 65 部とを加えて、混合・分散して正極活物質層用ペースト及び負極活物質層用ペーストを作製した。

[0069] (正極集電体用ペーストおよび負極集電体用ペーストの作製)

コーティング剤である V レジネートを有機溶媒中に溶解させ、ついで Cu 粉末を加え、十分に攪拌した。この混合溶液を乾燥して、揮発成分を除去し、さらに 200°C で熱処理することにより、Cu 粉末の表面に V がコーティングされた Cu 粉末を得た。Cu 粉末の表面をコーティングした V の量は、Cu 100 重量部に対して金属換算で 0.001 重量部となるようにした。このようにして得られたコーティング Cu 粉末と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末とを体積比率で 60 : 40 となるように混合した後、この混合粉末 100 重量部に対して、バインダーとしてエチルセルロース 10 重量部と、溶媒としてジヒドロターピネオール 50 重量部を加えて三本ロールで混練・分散して集電体ペーストを作製した。

[0070] (マージン層用ペーストの作製)

マージン層用ペーストは $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ の粉末 100 部に対して、バインダーとしてエチルセルロース 15 部と、溶媒としてジヒドロターピネオール 65 部とを加えて、混合・分散してマージン層用ペーストを作製した。

[0071] (電極ユニットの作製)

正極ユニット及び負極ユニットを以下の通り作製した。

上記の固体電解質層シート上に、スクリーン印刷により厚さ $5\ \mu\text{m}$ で活物質用ペーストを印刷した。次に、印刷した活物質用ペーストを 80°C で5分間乾燥し、その上に、スクリーン印刷により厚さ $5\ \mu\text{m}$ で集電体用ペーストを印刷した。次に、印刷した集電体用ペーストを 80°C で5分間乾燥し、更にその上に、スクリーン印刷により厚さ $5\ \mu\text{m}$ で活物質用ペーストを再度印刷した。印刷した活物質ペーストを 80°C で5分間乾燥し、次いで、電極層以外の固体電解質層シートの領域に、マージン層ペーストをスクリーン印刷した。印刷したマージン層ペーストを 80°C で5分間乾燥し、電極層と略同等の高さのマージン層を形成した後、PETフィルムを剥離した。このようにして、固体電解質層シート上に、活物質層／集電体／活物質層がこの順で積層された電極層（正極層又は負極層）とマージン層とが形成された電極（正極又は負極）ユニットのシートを得た。

[0072] (積層体の作製)

最外固体電解質層3B用の固体電解質層シート5枚を重ね、その上に電極ユニット20枚（正極ユニット10枚、負極ユニット10枚）を、層間固体電解質3Aを介するようにして交互に積み重ねた。このとき、奇数枚目の電極ユニットの集電体ペースト層が一方の端面にのみ延出し、偶数枚目の電極ユニットの集電体ペースト層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、最外固体電解質層3B用の固体電解質層シート6枚を積み重ねた。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20を得た。同時焼成は、集電体金属Cu、活物質 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ が酸化、分解しないように、空気雰囲気中ではなく、窒素雰囲気中で昇温速度 $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ で焼成温度 840°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。

[0073] (全固体二次電池の作製、及び、評価)

公知の方法により、焼結した積層体（焼結体）に第 1 外部端子及び第 2 外部端子をつけて、全固体二次電池を作製した。

第 1 外部端子及び第 2 外部端子のそれぞれにリード線を取り付け、充放電試験を行うことで全固体二次電池の初回放電容量及び 100 サイクル後のサイクル特性（容量維持率）を測定した。測定条件は、充電及び放電時の電流はいずれも $20\ \mu\text{A}$ 、充電時及び放電時の終止電圧をそれぞれ $1.6\ \text{V}$ 、 $0\ \text{V}$ とした。その結果を表 1 に示す。なお、1 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（容量維持率）は、100 サイクル目の放電容量を初回放電容量で割って求めた。

結果を表 1 に示す。

[0074] 焼結した積層体（焼結体）中の正極集電体及び負極集電体の各 1 枚について、 LA-ICP-MS を用いて、各断面の Cu 量と V 量の重量割合を得たところ、 Cu 量に対する V 量の平均の重量割合は、 0.001% であった。

[0075] 焼結した積層体（焼結体）中の正極集電体及び負極集電体の各 1 枚について、各断面の SEM 像を得て、各 SEM 像中の 20 個の副部像の面積を出し、各副部像の円面積換算径を算出したところ、40 個の円面積換算径のうち、最大径は $0.1\ \mu\text{m}$ ($100\ \text{nm}$) であった。

[0076] [表1]

	偏析部	サイクル特性 [%]
実施例1	あり	96
比較例1	なし	72

[0077] [比較例 1]

集電体用ペーストの作製は、以下のように行った。

Cu 粉末 100 重量部に対して、金属換算で V の量が 0.001 重量部となるように V_2O_3 を秤量し、混合した。このようにして得られた混合粉末と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末とを体積比率で 60 : 40 となるように混合した後、この混合粉末 100 重量部に対して、バインダーとしてエチルセルロース

10重量部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50重量部を加えて三本ロールで混練・分散して集電体用ペーストを作製した。

集電体用ペーストの作製を以上のようにして行った以外は、実施例1と同様にして全固体二次電池を作製した。

このようにして作製した全固体二次電池を用いて得られたサイクル特性（容量維持率）を表1に示す。

[0078] 焼結した積層体（焼結体）中の正極集電体及び負極集電体の各1枚について、LA-ICP-MSを用いて、各断面の分析を行ったところ、Cuのみが検出され、Vは検出されなかった。

[0079] 焼結した積層体（焼結体）中の正極集電体及び負極集電体の各1枚について、各断面のSEM像を得て、各SEM像を観察したところ、副部像は確認されなかった。

[0080] 表1に示した通り、集電体が副部を有する実施例1は、集電体が副部を有しない比較例1に比べて、大きくサイクル特性が向上した。

[0081] [実施例2-1～実施例2-14]

実施例2-1～実施例2-14では、コーティング剤であるレジネートとして、Ti、Mn、Ni、Co、Zr、Si、Ge、Li、Al、Fe、Ag、Au、Pd、Ptレジネートを用いた以外は実施例1と同様にして、集電体用ペーストを作製した。さらにこの集電体用ペーストを用いて、実施例1と同様にして全固体二次電池を作製した。

このようにして作製した各全固体二次電池を用いて得られたサイクル特性（容量維持率）を表2に示す。

[0082] [実施例2-15]

実施例2-15では、コーティング剤であるレジネートとして、Vレジネート及びTiレジネートを用い、Cu粉末の表面をコーティングしたV及びTiの量をCu100重量部に対して金属換算で総計0.001重量部となるようにした以外は実施例1と同様にして、集電体用ペーストを作製した。さらにこの集電体用ペーストを用いて、実施例1と同様にして全固体二次電池

を作製した。積層体（焼結体）中の正極集電体及び負極集電体の副部について、STEM（走査透過型電子顕微鏡）によるEDS分析を行い、副部がVとTiを含むことを確認した。

このようにして作製した全固体二次電池を用いて得られたサイクル特性（容量維持率）を表2に示す。

[0083] [実施例2-16]

実施例2-16では同様に、コーティング剤であるレジネートとして、Vレジネート及びMnレジネートを用い、Cu粉末の表面をコーティングしたV及びMnの量をCu100重量部に対して金属換算で総計0.001重量部となるようにした以外は実施例1と同様にして、集電体用ペーストを作製した。さらにこの集電体用ペーストを用いて、実施例1と同様にして全固体二次電池を作製した。積層体（焼結体）中の正極集電体及び負極集電体の副部について、STEM-EDS分析を行い、副部がVとMnを含むことを確認した。

このようにして作製した全固体二次電池を用いて得られたサイクル特性（容量維持率）を表2に示す。

[0084] [実施例2-17]

実施例2-15は、各副部がV及びTiの2種の元素によって形成されているのに対して、実施例2-17は、集電体中にVからなる副部とTiからなる副部とがそれぞれ、点在あるいは分散あるいは混在している例である。

[0085] VとTiがそれぞれCu粉末の表面をコーティングしたVコーティングCu粉末及びTiコーティングCu粉末を用意した。VコーティングCu粉末は、コーティング剤であるレジネートとして、Vレジネートを用い、Cu粉末の表面をコーティングしたVの量をCu100重量部に対して金属換算で0.001重量部となるようにして作製した。TiコーティングCu粉末は、コーティング剤であるレジネートとして、Tiレジネートを用い、Cu粉末の表面をコーティングしたTiの量をCu100重量部に対して金属換算で0.001重量部となるようにして作製した。VコーティングCu粉末50重

量部とTiコーティングCu粉末50重量部を秤量し、これらの混合Cu粉末と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末とを体積比率で60:40となるように混合した後、この混合粉末100重量部に対して、バインダーとしてエチルセルロース10重量部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50重量部を加えて三本ロールで混練・分散して集電体用ペーストを作製した。さらにこの集電体用ペーストを用いて、実施例1と同様にして全固体二次電池を作製した。

積層体（焼結体）中の正極集電体及び負極集電体の副部について、STEM-EDS分析を行い、Vからなる副部とTiからなる副部とがそれぞれ、点在あるいは分散あるいは混在していることを確認した。

このようにして作製した全固体二次電池を用いて得られたサイクル特性（容量維持率）を表2に示す。

[0086] [実施例2-18]

実施例2-16は、各副部がV及びMnの2種の元素によって形成されているのに対して、実施例2-18は、集電体中にVからなる副部とMnからなる副部とがそれぞれ、点在あるいは分散あるいは混在している例である。

[0087] VとMnがそれぞれCu粉末の表面をコーティングしたVコーティングCu粉末及びMnコーティングCu粉末を用意した。VコーティングCu粉末は、コーティング剤であるレジネートとして、Vレジネートを用い、Cu粉末の表面をコーティングしたVの量をCu100重量部に対して金属換算で0.001重量部となるようにして作製した。MnコーティングCu粉末は、コーティング剤であるレジネートとして、Mnレジネートを用い、Cu粉末の表面をコーティングしたMnの量をCu100重量部に対して金属換算で0.001重量部となるようにして作製した。VコーティングCu粉末50重量部とMnコーティングCu粉末50重量部を秤量し、これらの混合Cu粉末と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末とを体積比率で60:40となるように混合した後、この混合粉末100重量部に対して、バインダーとしてエチルセルロース10重量部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50重量部を加えて三本ロールで混練・分散して集電体用ペーストを作製した。さらにこの集電

体用ペーストを用いて、実施例 1 と同様にして全固体二次電池を作製した。

積層体（焼結体）中の正極集電体及び負極集電体の副部について、S T E M－E D S 分析を行い、V からなる副部とM n からなる副部とがそれぞれ、点在あるいは分散あるいは混在していることを確認した。

このようにして作製した全固体二次電池を用いて得られたサイクル特性（容量維持率）を表 2 に示す。

[0088] [表2]

	偏析部元素	サイクル特性 [%]
実施例2-1	Ti	88
実施例2-2	Mn	92
実施例2-3	Ni	94
実施例2-4	Co	90
実施例2-5	Zr	91
実施例2-6	Si	84
実施例2-7	Ge	90
実施例2-8	Li	90
実施例2-9	Al	85
実施例2-10	Fe	88
実施例2-11	Ag	84
実施例2-12	Au	86
実施例2-13	Pd	85
実施例2-14	Pt	84
実施例2-15	V及びTi	94
実施例2-16	V及びMn	92
実施例2-17	VとTiが混在	91
実施例2-18	VとMnが混在	90

[0089] 表 2 に示した通り、集電体が有する副部の元素（第 2 元素）の種類によってサイクル特性は異なるものの、実施例 2－1～2－18 のいずれも、集電体が副部を有さない比較例 1 に比べて、大きくサイクル特性が向上した。このうち、副部の元素がM n、N i、C o、Z r、G e、L i、V 及びT i、

V及びMn、VとTiが混在、VとMnが混在の場合はサイクル特性が90%以上と高く、これらの中でも、副部の元素がMn、Ni、V及びTi、V及びMnの場合はサイクル特性が92%以上と特に高いことがわかった。

[0090] [実施例3-1～実施例3-10]

実施例3-1～実施例3-10では、Cu粉末の表面をコーティングしたVの量がCu100重量部に対して、金属換算で0.0002、0.01、0.1、0.4、0.8、1、5、10、15、20重量部となるようにした以外は実施例1と同様にして、集電体用ペーストを作製した。さらにこの集電体用ペーストを用いて、実施例1と同様にして全固体二次電池を作製した。

各実施例において、実施例1と同様にして、LA-ICP-MSを用いてCu量とV量の重量割合を得たところ、Cu量に対するV量の平均重量割合は表3の通りであった。

各全固体二次電池を用いて得られたサイクル特性（容量維持率）を表3に示す。

[0091] [表3]

	偏析部の重量割合 [%]	サイクル特性 [%]
実施例3-1	0.0002	84
実施例3-2	0.0100	92
実施例3-3	0.1000	88
実施例3-4	0.4000	85
実施例3-5	0.8000	82
実施例3-6	1.0000	80
実施例3-7	5.0000	79
実施例3-8	10.000	77
実施例3-9	15.000	75
実施例3-10	20.000	73

[0092] 表3に示した通り、実施例3-1～3-6のいずれも、集電体が副部を有さない比較例1に比べて、大きくサイクル特性が向上した。このうち、副部

の重量割合が0.01%の場合、サイクル特性が92%であり、副部の重量割合が0.001%の実施例1のサイクル特性が96%であるから、副部の重量割合が0.0002%以上20%以下のうち、特に0.001%以上0.01%以下の場合、サイクル特性が高いことがわかった。副部の重量割合が15%以下の場合、サイクル特性が75%以上と高く、副部の重量割合が1%以下の場合、サイクル特性が80%以上とより高くなることがわかった。

[0093] [実施例4-1]

副部の円面積換算径の調整は、Cu粉末の表面にコーティングする副部元素（第2元素）の量を調整することによって行うことができる。

Cu粉末の表面をコーティングしたVの量はCu100重量部に対して、金属換算で0.1重量部となるようにした以外は実施例1と同様にして、Cu粉末の表面にVがコーティングされたVコーティングCu粉末を得た。

未コーティングのCu粉末100重量部に対して、VコーティングCu粉末が1重量部となるように秤量し、混合した後、これらの混合Cu粉末と $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末とを体積比率で60:40となるように混合した後、この混合粉末100重量部に対して、バインダーとしてエチルセルロース10重量部と、溶媒としてジヒドロターピネオール50重量部を加えて三本ロールで混練・分散して集電体用ペーストを作製した。さらにこの集電体用ペーストを用いて、実施例1と同様にして全固体二次電池を作製した。

作製した全固体二次電池を用いて得られたサイクル特性（容量維持率）を表4に示す。

[0094] 焼結した積層体（焼結体）中の正極集電体及び負極集電体の各1枚について、実施例1と同様にして、各断面のSEM像を得て、各副部像の円面積換算径を算出したところ、副部像の円面積換算径の最大径は0.01 μm （10nm）であった。

[0095] [実施例4-2～実施例4-6]

実施例4-2～実施例4-6では、実施例4-1において、未コーティン

グのCu粉末100重量部に対する、VコーティングCu粉末を5、20、30、50、100重量部となるようにした以外は実施例4-1と同様にし、集電体用ペーストを作製した。さらにこの集電体用ペーストを用いて、実施例1と同様にして全固体二次電池を作製した。

作製した各全固体二次電池を用いて得られたサイクル特性（容量維持率）を表4に示す。

[0096] 実施例4-2～実施例4-6について、焼結した積層体（焼結体）中の正極集電体及び負極集電体の各1枚について、実施例1と同様にして、各断面のSEM像を得て、各副部像の円面積換算径を算出したところ、副部像の円面積換算径の最大径はそれぞれ、 $0.05\mu\text{m}$ （50nm）、 $0.2\mu\text{m}$ （200nm）、 $0.3\mu\text{m}$ （300nm）、 $0.5\mu\text{m}$ （500nm）、 $1\mu\text{m}$ であった。

[0097] [表4]

	偏析部 円面積換算最大径 [μm]	サイクル特性 [%]
実施例4-1	0.01	88
実施例4-2	0.05	93
実施例4-3	0.20	92
実施例4-4	0.30	88
実施例4-5	0.50	85
実施例4-6	1	80

[0098] 表4に示した通り、実施例4-1～4-6のいずれも、集電体が副部を有さない比較例1に比べて、大きくサイクル特性が向上した。特に、副部の円面積換算の最大径が $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.3\mu\text{m}$ である場合にサイクル特性がより高く、最大径が $0.1\mu\text{m}$ の実施例1のサイクル特性が96%であるから、最大径が $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.2\mu\text{m}$ である場合にサイクル特性がさらに高いことがわかった。

[0099] [実施例5-1～実施例5-6]

実施例 5－1～実施例 5－6 はそれぞれ、集電体金属（集電体の主部）を Ni、Fe、Ag、Au、Pd、Pt とした以外は実施例 1 と同様にして、集電体用ペーストを作製した。さらにこの集電体用ペーストを用いて、実施例 1 と同様にして全固体二次電池を作製した。

作製した全固体二次電池を用いて得られたサイクル特性（容量維持率）を表 5 に示す。

[0100] [表5]

	主部元素 (第1元素)	サイクル特性 [%]
実施例5-1	Ni	90
実施例5-2	Fe	82
実施例5-3	Ag	88
実施例5-4	Au	85
実施例5-5	Pd	88
実施例5-6	Pt	86

[0101] 表 5 に示した通り、実施例 5－1～5－6 のいずれも、集電体が副部を有さない比較例 1 に比べて、大きくサイクル特性が向上した。

産業上の利用可能性

[0102] 本発明によれば、良好なサイクル特性を有する全固体二次電池を提供できる。

符号の説明

- [0103] 1 正極層
- 1 A 正極集電体
 - 1 A a 主部
 - 1 A b 副部
 - 1 B 正極活物質層
 - 2 負極層
 - 2 A 負極集電体
 - 2 A a 主部

2 A b 副部

2 B 負極活物質層

3 固体電解質層

6 第 1 外部端子

7 第 2 外部端子

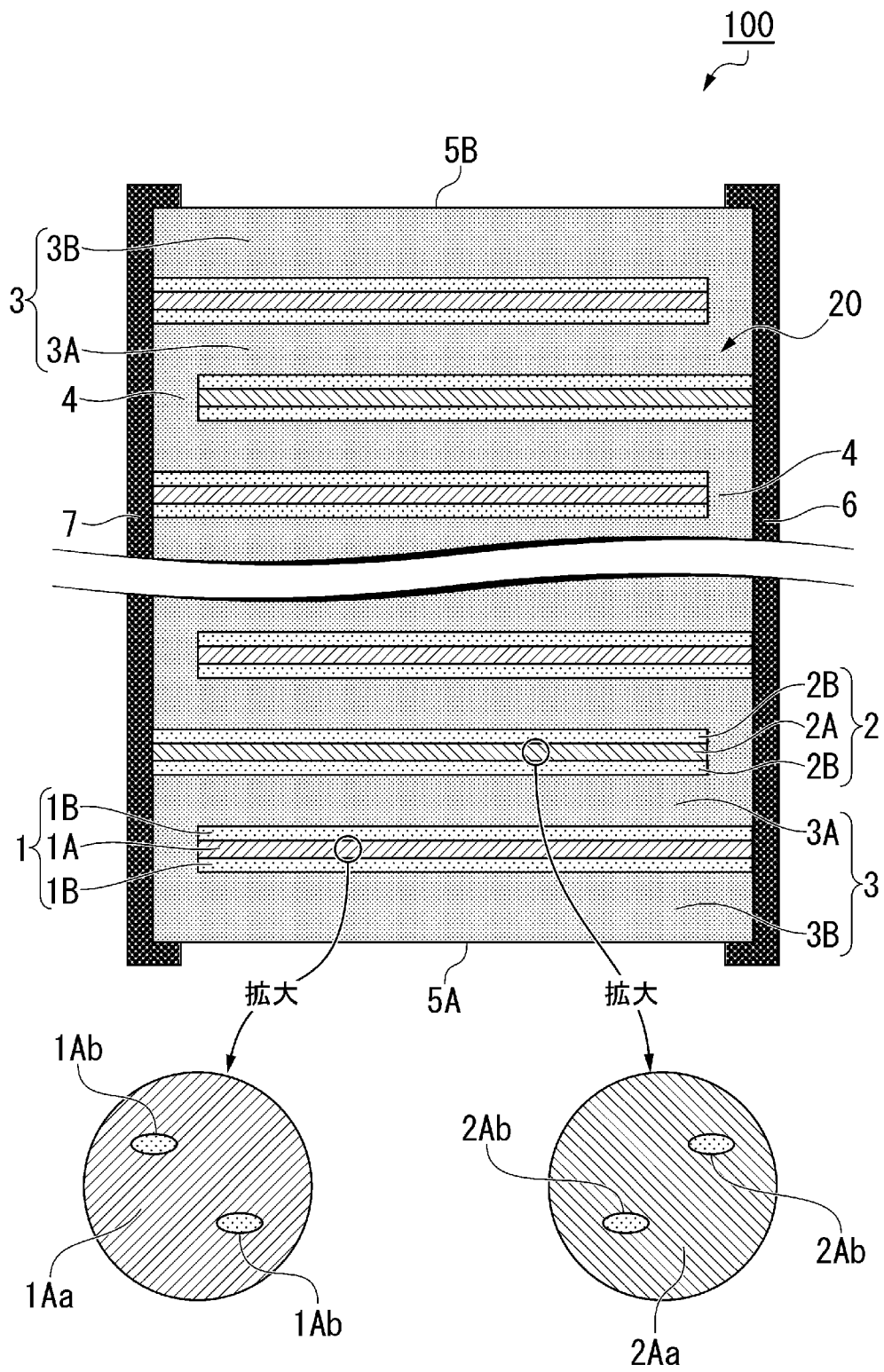
2 0 積層体

1 0 0 全固体二次電池

請求の範囲

- [請求項1] 正極集電体と正極活物質層とを含む正極層と、負極集電体と負極活物質層とを含む負極層と、固体電解質を含む固体電解質層とを有し、
前記正極層及び前記負極層が固体電解質層を介して交互に積層された積層体をなし、
前記正極集電体及び前記負極集電体は、主成分として、第1元素を含む主部と、前記第1元素とは異なる元素である第2元素を含む副部とからなる、全固体二次電池。
- [請求項2] 前記第1元素は、Cu、Ni、Fe、Ag、Au、Pd、及び、Ptからなる群から選択された元素であり、
前記第2元素は、Cu、Ni、Fe、Ag、Au、Pd、Pt、V、Ti、Mn、Co、Zr、Si、Ge、Li、及び、Alからなる群から選択された1種以上の元素である、請求項1に記載の全固体二次電池。
- [請求項3] 前記第1元素に対して前記第2元素の重量割合が、0.0002%以上、20%以下の範囲内である、請求項1又は2に記載の全固体二次電池。
- [請求項4] 前記副部の円面積換算径dは、0.5 μ m以下である請求項1～3のいずれか一項に記載の全固体二次電池；
ここで、円面積換算径dとは、SEM像中の副部の面積をSとしたとき、 $d = (S / \pi)^{(1/2)} \times 2$ で算出される。
- [請求項5] 前記副部は、前記主部に前記第2元素を含む元素を偏析させることによって得られる請求項1～4のいずれか一項に記載の全固体二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/008067

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/66 (2006.01) i; H01M 10/052 (2010.01) i; H01M 10/0562 (2010.01) i; H01M 10/0585 (2010.01) i

FI: H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585; H01M4/66 A

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)

H01M4/66; H01M10/052; H01M10/0562; 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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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	WO 2018/181576 A1 (TDK CORPORATION) 04.10.2018 (2018-10-04) paragraphs [0046]-[0048], [0066]-[0069]	1-3
X	JP 2015-220110 A (TDK CORPORATION) 07.12.2015 (2015-12-07) paragraphs [0049], [0082], [0086]	1-2, 4
X	WO 2014/156638 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 02.10.2014 (2014-10-02) paragraphs [0039]-[0066]	1-3, 5

☐ 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

11 May 2020 (11.05.2020)

Date of mailing of the international search report

19 May 2020 (19.05.2020)

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/008067

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/181576 A1	04 Oct. 2018	CN 110476290 A	
JP 2015-220110 A	07 Dec. 2015	(Family: none)	
WO 2014/156638 A1	02 Oct. 2014	US 2016/0197351 A1	
		paragraphs [0069]- [0309]	
		KR 10-2015-0095875 A	
		CN 105027346 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/66(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI: H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585; H01M4/66 A														
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）） H01M4/66; H01M10/052; H01M10/0562; 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														
<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 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020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 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020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	WO 2018/181576 A1 (TDK株式会社) 04.10.2018 (2018 - 10 - 04) 段落0046-0048, 0066-0069	1-3												
X	JP 2015-220110 A (TDK株式会社) 07.12.2015 (2015 - 12 - 07) 段落0049, 0082, 0086	1-2, 4												
X	WO 2014/156638 A1 (古河電気工業株式会社) 02.10.2014 (2014 - 10 - 02) 段落0039-0066	1-3, 5												
☐ 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>* 参考文献のカテゴリー</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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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></td> </tr> </table>			* 参考文献のカテゴリー	“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	“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	“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	“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	“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	“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）	“&” 同一パテントファミリー文献	“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	
* 参考文献のカテゴリー	“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													
“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	“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													
“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	“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													
“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）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“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														
国際調査を完了した日 11.05.2020	国際調査報告の発送日 19.05.2020													
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） 松村 駿一 4X 7878 電話番号 03-3581-1101 内線 3477													

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/JP2020/008067

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/181576	A1	04.10.2018	CN	110476290	A	
JP	2015-220110	A	07.12.2015	(ファミリーなし)			
WO	2014/156638	A1	02.10.2014	US	2016/0197351	A1	
				段落0069-0309			
				KR	10-2015-0095875	A	
				CN	105027346	A	