

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7367868号
(P7367868)

(45)発行日 令和5年10月24日(2023.10.24)

(24)登録日 令和5年10月16日(2023.10.16)

| | |
|--------------------------|-----------------|
| (51)国際特許分類 | F I |
| H 0 1 M 4/62 (2006.01) | H 0 1 M 4/62 Z |
| H 0 1 M 4/13 (2010.01) | H 0 1 M 4/13 |
| H 0 1 M 4/485(2010.01) | H 0 1 M 4/485 |
| H 0 1 M 10/0562(2010.01) | H 0 1 M 10/0562 |
| H 0 1 M 10/0585(2010.01) | H 0 1 M 10/0585 |
| 請求項の数 21 (全48頁) 最終頁に続く | |

| | |
|---------------------------------------|---|
| (21)出願番号 特願2022-526976(P2022-526976) | (73)特許権者 000006231 株式会社村田製作所 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 |
| (86)(22)出願日 令和3年5月21日(2021.5.21) | |
| (86)国際出願番号 PCT/JP2021/019326 | (74)代理人 100145403 弁理士 山尾 憲人 |
| (87)国際公開番号 WO2021/241429 | (74)代理人 100132263 弁理士 江間 晴彦 |
| (87)国際公開日 令和3年12月2日(2021.12.2) | (72)発明者 高野 良平 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 |
| 審査請求日 令和4年7月21日(2022.7.21) | (72)発明者 近川 修 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 |
| (31)優先権主張番号 特願2020-90446(P2020-90446) | 審査官 小森 重樹 |
| (32)優先日 令和2年5月25日(2020.5.25) | |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP) | |
| | 最終頁に続く |

(54)【発明の名称】 固体電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極層、負極層および該正極層と該負極層との間に介在する固体電解質層を含む固体電池であって、

前記正極層または負極層の少なくとも一方の電極層は金属材料から構成される導電助剤を含み、

前記導電助剤は、前記電極層中、該導電助剤よりも融点が高い被覆材料によって被覆され、

前記導電助剤は、Ag(銀)、Au(金)、Pd(パラジウム)、Pt(白金)、Cu(銅)、Sn(錫)、Ni(ニッケル)およびそれらの合金からなる群から選択される1種以上の金属材料から構成されており、

前記被覆材料は、金属材料、金属酸化物、金属窒化物、および金属炭化物の少なくとも1つを含み、

前記導電助剤の含有量は、前記電極層の断面視において、前記導電助剤の前記電極層に対する面積割合が3.5%以下となる含有量である、固体電池。

【請求項2】

前記被覆材料は、Li₂ZrO₃、Li₂SiO₃、Li₂TiO₃、LiAlO₂、CuO、Al₂O₃、ZrO₂を含む金属酸化物；ZrN、Si₃N₄を含む金属窒化物；WC、TaCを含む金属炭化物；およびPd、W、Cuを含む金属材料の少なくとも1つを含む、請求項1に記載の固体電池。

【請求項 3】

前記電極層は炭素材料をさらに含む、請求項 1 または 2 に記載の固体電池。

【請求項 4】

前記被覆材料は金属酸化物である、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の固体電池。

【請求項 5】

前記電極層は電極活物質および固体電解質をさらに含み、

前記被覆材料は、前記電極活物質および前記固体電解質とは材質が異なる材料である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の固体電池。

【請求項 6】

前記被覆材料は、前記電極活物質に固溶しない元素を含有している、請求項 5 に記載の固体電池。 10

【請求項 7】

前記被覆材料は、前記導電助剤の周囲において、被覆層を形成し、

前記被覆層は粒状形態または膜状形態を有している、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の固体電池。

【請求項 8】

前記被覆材料は、前記導電助剤の周囲において、該導電助剤と接触して配置されつつ、500 nm 以下の寸法を有しており、

前記寸法は、前記被覆材料が接触する前記導電助剤の表面に対する垂直方向における最大長である、請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の固体電池。 20

【請求項 9】

前記被覆材料の面積比率は導電助剤に対して 0.1% 以上 15% 以下である、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の固体電池。

【請求項 10】

前記導電助剤は、細長状導電助剤、球状導電助剤またはそれらの混合物である、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の固体電池。

【請求項 11】

前記導電助剤は 0.1 μm 以上 4.0 μm 以下の平均短辺厚みを有する、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の固体電池。

【請求項 12】

前記導電助剤の前記電極層に対する面積割合は 5% 以上である、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の固体電池。 30

【請求項 13】

前記電極層は、該電極層の端面で電極集電部と接触しつつ、該電極集電部を介して電極端子と電氣的に接続される端面集電構造を有している、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の固体電池。

【請求項 14】

前記電極集電部は、前記正極層、前記固体電解質層および前記負極層の積層方向において、前記電極層の上面と面一の上面および前記電極層の下面と面一の下面を有している、請求項 13 に記載の固体電池。 40

【請求項 15】

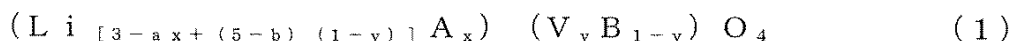
前記電極層は負極層であり、

前記負極層は V (バナジウム) に対する Li のモル比が 2.0 以上である負極活物質を含む、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の固体電池。

【請求項 16】

前記負極活物質が、一般式 (1) :

【化 1】



(式(1)中、Aは、Na, K, Mg, Ca, およびZnからなる群から選択される1種類以上の元素である; Bは、Zn, Al, Ga, Si, Ge, Sn, P, As, Ti, Mo, W, Fe, Cr, およびCoからなる群から選択される1種類以上の元素である; $0 < x < 1.0$; $0 < y < 1.0$; aはAの平均価数である; bはBの平均価数である)で表される平均化学組成を有する、請求項15に記載の固体電池。

【請求項17】

前記負極活物質が $II - Li_3VO_4$ 型結晶構造または $III - Li_3VO_4$ 型結晶構造を有する、請求項15または16に記載の固体電池。

【請求項18】

前記負極層は $2 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下の厚みを有している、請求項15~17のいずれかに記載の固体電池。 10

【請求項19】

前記負極層または前記固体電解質層の少なくとも一方は、焼結助剤をさらに含み、前記焼結助剤が、Li、BおよびOを含み、かつ、Bに対するLiのモル比(Li/B)が2.0以上である化学組成を有する化合物である、請求項15~18のいずれかに記載の固体電池。

【請求項20】

前記正極層および前記負極層はリチウムイオンを吸蔵放出可能な層となっている、請求項1~19のいずれかに記載の固体電池。

【請求項21】

前記固体電解質層は前記正極層および前記負極層と相互に焼結体同士の一部焼結をなし、請求項1~20のいずれかに記載の固体電池。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は固体電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話や携帯型パーソナルコンピュータ等の携帯型電子機器の電源として、電池の需要が大幅に拡大している。このような用途に用いられる電池では、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)が従来から使用されている。 30

【0003】

しかし、上記の構成の電池では電解液が漏出するという危険性があり、しかも電解液に用いられる有機溶媒等は可燃性物質であるという問題がある。このため、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。また、電解質として固体電解質を用いると共に、その他の構成要素も固体で構成されている焼結型固体二次電池の開発が進められている。

【0004】

固体電池用の負極層および正極層等の電極層には、電子伝導性の向上の観点から、導電助剤として炭素材料を添加する技術が知られている(特許文献1)。しかしながら、このような技術において炭素材料は焼結性が非常に低く、共焼結の際に電極層の焼結を阻害するため、充放電時において負極活物質の利用率が低下することが問題となっていた。 40

【0005】

そこで、導電助剤として金属材料を用いることにより、負極層の焼結を促進し、負極活物質の利用率を向上させる試みがなされている(特許文献2, 3)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特許第5644951号

WO2019/044901号公報

WO 2019/044902号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の発明者等は、上記のような従来の技術においては、以下に示すような問題が生じることを見出した。

従来技術において理想とする固体電池においては、電極活物質の電子伝導性が低いため、図5Aに示すように、導電助剤200'により、正極層1'および負極層2'等の電極層中に適切に導電パスp'を形勢する必要がある。しかしながら、AgおよびCuのような金属導電助剤200'を用いた場合は、図5Bに示すように、焼結時に金属導電助剤200'同士が合一化および玉化しやすいため、連続的な導電パスを形成しにくく、電極層は十分な電子導電性を有することはできなかった。このため、電極層内に十分な導電パスを形成するためには、多量の金属導電助剤の添加が必要になった。しかしながら、金属導電助剤の多量の添加は、固体電池のエネルギー密度を向上させる上で好ましくなかった。したがって、より少ない金属導電助剤の含有量にて、電極層内に適切かつ十分な導電パスを形成する手法が求められていた。図5Aは、従来技術において理想とする固体電池における電極層の導電パスを説明するための電極層の模式的断面図である。図5Bは、従来技術において現実の固体電池における電極層の導電パスを説明するための電極層の模式的断面図である。

【0008】

このような状況の下、本発明の発明者等は、上記のような金属材料から構成される導電助剤を用いることによる負極活物質の利用率に関する問題が、負極層がLi/V比率2以上の負極活物質を含む場合に顕著であることも見出した。当該負極活物質を用いると、焼結時に導電助剤の合一化および玉化が特に進行しやすく、導電パスp'の破断が特に起こりやすいことが明らかとなった。これは、Li/V比率2以上の負極活物質と導電助剤(特に金属粉)との濡れ性が比較的低いことが原因と考えられる。

【0009】

本発明は、より少ない導電助剤の含有量であっても、充放電時における負極活物質の利用率がより十分に高い固体電池を提供することを目的とする。

【0010】

本発明はまた、負極層がLi/V比率2以上の負極活物質を含み、かつ導電助剤の含有量がより少ない場合であっても、充放電時における負極活物質の利用率がより十分に高い固体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】

【0011】

本発明は、
正極層、負極層および該正極層と該負極層との間に介在する固体電解質層を含む固体電池であって、

前記正極層または負極層の少なくとも一方の電極層は金属材料から構成される導電助剤を含み、

前記導電助剤は、前記電極層中、該導電助剤よりも融点が高い被覆材料によって被覆されている、固体電池に関する。

【0012】

本発明の発明者等は、より少ない導電助剤の含有量にて、電極層内に適切な導電パスを形成する手法を検討した結果、以下のことを見出した：

電極層において、金属導電助剤が高融点材料で被覆されることで、焼結時の合一化および玉化が抑制され、より少ない金属導電助剤の含有量にて、電極層内に適切な導電パスを形成でき、結果として電極活物質の利用率が向上することがわかった。したがって、このような電極層を用いることで、固体電池のエネルギー密度を高めることができる。

【0013】

10

20

30

40

50

さらに、負極層において、金属導電助剤が高融点材料で被覆されることで、負極層がLi/V比率2以上の負極活物質を含む場合であっても、効率よく導電パスを形成できることがわかった。したがって、負極層において、金属導電助剤が高融点材料で被覆されることで、負極層がLi/V比率2以上の負極活物質を含み、かつ導電助剤の含有量を低減しても、負極活物質の利用率を高めることができ、固体電池の高エネルギー密度化が実現できる。

【発明の効果】

【0014】

本発明の固体電池は、より少ない導電助剤の含有量であっても、充放電時における電極活物質の利用率がより十分に高い。

10

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1A】図1A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固体電池の模式的断面図である。

【図1B】図1Bは、本発明の別の一実施形態に係る固体電池を模式的に示した固体電池の模式的断面図である。

【図2A】図2Aは、本発明の固体電池における電極層の導電パスを説明するための電極層の模式的断面図である。

【図2B】図2Bは、本発明の固体電池において電極層に含まれる導電助剤および被覆材料（粒状）の一例を模式的に示した導電助剤の模式的断面図である。

20

【図2C】図2Cは、本発明の固体電池において電極層に含まれる導電助剤および被覆材料（膜状）の一例を模式的に示した導電助剤の模式的断面図である。

【図2D】図2Dは、本発明の固体電池において電極層に含まれる導電助剤および被覆材料（粒状）の別の一例を模式的に示した導電助剤の模式的断面図である。

【図2E】図2Eは、本発明の固体電池において電極層に含まれる導電助剤および被覆材料（膜状）の別の一例を模式的に示した導電助剤の模式的断面図である。

【図3A】図3Aは、本発明の固体電池における電極層の別の一例において導電パスを説明するための電極層の模式的断面図である。

【図3B】図3Bは、図3Aに示す本発明の固体電池において電極層に含まれる細長形状の導電助剤の一例を模式的に示した導電助剤の模式的断面図である。

30

【図3C】図3Cは、図3Aに示す本発明の固体電池において電極層に含まれる細長形状の導電助剤の別の一例を模式的に示した導電助剤の模式的断面図である。

【図4A】図4Aは、実施例で製造した本発明の一実施形態に係る固体電池（主面集電構造）を模式的に示した固体電池の模式的断面図である。

【図4B】図4Bは、実施例で製造した本発明の別の一実施形態に係る固体電池（端面集電構造）を模式的に示した固体電池の模式的断面図である。

【図5A】図5Aは、従来技術において理想とする固体電池における電極層の導電パスを説明するための電極層の模式的断面図である。

【図5B】図5Bは、従来技術において現実の固体電池における電極層の導電パスを説明するための電極層の模式的断面図である。

40

【発明を実施するための形態】

【0016】

< 固体電池 >

本発明は固体電池を提供する。本明細書でいう「固体電池」とは、広義にはその構成要素（特に電解質層）が固体から構成されている電池を指し、狭義にはその構成要素（特に全ての構成要素）が固体から構成されている「全固体電池」を指す。本明細書でいう「固体電池」は、充電および放電の繰り返しが可能で、いわゆる「二次電池」、および放電のみが可能で「一次電池」を包含する。「固体電池」は好ましくは「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」などの「電気化学デバイス」も包含し得る。

50

【 0 0 1 7 】

本発明の固体電池は、図 1 A および図 1 B に示すように、正極層 1、負極層 2 および固体電解質層 3 を含み、通常は、正極層および負極層が固体電解質層を介して積層されてなる積層構造を有する。正極層および負極層は、それらの間に固体電解質層が備わっている限り、それぞれ 2 層以上で積層されていてもよい。固体電解質層は正極層および負極層と接触して、それらに挟持されている。正極層と固体電解質層とは焼結体同士の一体焼結をなしていてもよく、かつ / または負極層と固体電解質層とは焼結体同士の一体焼結をなしていてもよい。焼結体同士の一体焼結をなしているとは、隣接または接触する 2 つまたはそれ以上の部材（特に層）が焼結により接合されているという意味である。ここでは、当該 2 つまたはそれ以上の部材（特に層）はいずれも焼結体でありながら、一体的に焼結されていてもよい。図 1 A および図 1 B はいずれも、本発明の一実施形態に係る固体電池を模式的に示した固体電池の模式的断面図である。

10

【 0 0 1 8 】

本発明の固体電池は、図 1 A および図 1 B に示すように、正極集電層 1 1、負極集電層 2 1、正極集電部（図示せず）、負極集電部 2 2、電極分離部 1 5、2 5、保護層 5、端面電極 1 0、2 0 をさらに有していてもよい。図 1 B の固体電池は、負極層 2 が端面集電構造を有すること以外、図 1 A の固体電池と同様である。図 1 B の負極層 2 が有する端面集電構造とは、後で詳述するように、負極層 2 の端面で負極集電部 2 2 と接触しつつ、該負極集電部 2 2 を介して負極端子 2 0 と電気的に接続される構造のことである。他方、図 1 A の固体電池において、負極層 2 は主面集電構造を有する。図 1 A の負極層 2 が有する主面集電構造とは、後で詳述するように、負極層 2 の主面で負極集電層 2 1 と接触しつつ、主として該負極集電層 2 1 を介して負極端子 2 0 と電気的に接続される構造のことである。なお、図 1 A および図 1 B において、正極層 1 は主面電極構造を有しているが、これに限定されず、図 1 B の負極層 2 が有するような端面集電構造を有していてもよい。

20

【 0 0 1 9 】

〔 電極層 〕

電極層は正極層 1 および負極層 2 を包含する。本発明において、正極層 1 または負極層 2 の少なくとも一方の電極層は、後述の被覆型導電助剤を含む。例えば、正極層 1 または負極層 2 の一方のみが被覆型導電助剤を含んでもよいし、または両方が被覆型導電助剤を含んでもよい。好ましい実施態様においては、少なくとも負極層、より好ましくは負極層および正極層の両方の層が被覆型導電助剤を含んでいることが好ましい。従来技術において、金属材料から構成される導電助剤を用いることによる合一化および玉化に基づく負極活物質の利用率低下の問題が、負極層が $L i / V$ 比率 2 以上の負極活物質を含む場合に顕著であるところ、このような場合においても、負極活物質の利用率を十分に向上させ得るためである。なお、「導電助剤」は「導電性材料」とも称され得る材料である。従って、「被覆型導電助剤」は「被覆型導電性材料」と称されてもよい。

30

【 0 0 2 0 】

被覆型導電助剤においては、金属材料から構成されている導電助剤（コア材料ともいう）が被覆材料によって被覆されており、被覆材料の融点は、導電助剤（すなわちコア材料）の融点よりも高い。このため、図 2 A に示すように、負極層 2（または正極層 1）において、被覆型導電助剤 2 0 0 を含む場合、被覆材料により被覆されていない導電助剤（すなわちコア材料）をそのまま含む場合と比較して、焼結による導電助剤（すなわちコア材料）の合一化および玉化を抑制することができる。詳しくは、コア材料としての導電助剤（すなわち焼結性が高い金属）を高融点材料（すなわち難焼結性材料）で被覆することで、物理的にコア材料間の接触を抑制し、コア材料の焼結による合一化および玉化を阻害する。その結果として、導電パス p が十分に確保され、より少ない導電助剤の含有量であっても、充放電時における電極活物質の利用率をより十分に高くすることができる。

40

【 0 0 2 1 】

被覆材料の融点を「 $M p c v$ （ ）」、導電助剤（コア材料）の融点を「 $M p c r$ （ ））」としたとき、「 $M p c v - M p c r$ 」は通常、5 0 以上 4 0 0 0 以下であり、導

50

電助剤（すなわちコア材料）の合一化および玉化のさらなる抑制の観点から、好ましくは100以上4000以下であり、より好ましくは200以上3000以下であり、さらに好ましくは200以上2000以下であり、特に好ましくは200以上1000以下であり、最も好ましくは200以上800以下である。

【0022】

本明細書中、融点はChemIDplusもしくはCRC Handbook of Chemistry and Physicsに基づく値を用いている。詳しくは、融点はChemIDplusに基づく値であり、ChemIDplusに記載のない融点はCRC Handbook of Chemistry and Physicsに基づく値を用いており、上記二つの文献に記載のない融点はAcer-NIST Phase Equilibria Diagramsに基づく値を用いている。

10

【0023】

被覆材料は、当該被覆型導電助剤が含まれる電極層に含まれる電極活物質および固体電解質とは材質が異なる材料である。電極活物質とは、正極層においては正極活物質のことであり、負極層においては負極活物質のことであり、材質が異なるとは、化学組成式または化学構造式で表したとき、当該式が異なるという意味である。コア材料の合一化および玉化の原因は、電極活物質粒子/コア材料（導電助剤）間の濡れ性が低いことにある。電極活物質粒子とは異なる酸化物で被覆することで、両者の濡れ性を高めることができ、結果としてコア材料の合一化および玉化をより一層、抑制することができる。

【0024】

被覆材料は、例えば、金属酸化物、金属窒化物もしくは金属炭化物であってもよいし、または金属材料であってもよい。金属材料とは、酸化されていない金属という意味である。被覆材料の具体例として、例えば、 Li_2ZrO_3 、 Li_2SiO_3 、 Li_2TiO_3 、 LiAlO_2 、 CuO 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 等の金属酸化物； ZrN 、 Si_3N_4 等の金属窒化物； WC 、 TaC 等の金属炭化物；およびPd、W、Cu等の金属材料等が挙げられる。電極活物質粒子/コア材料（導電助剤）間の濡れ性を高め、コア材料の合一化および玉化をより一層、抑制する観点からは、被覆材料は金属酸化物であることが好ましく、 Li_2ZrO_3 、 CuO であることがより好ましい。

20

【0025】

被覆材料は、コア材料の合一化および玉化のさらなる抑制の観点および電極の利用効率向上の観点から、電極活物質に固溶しない元素を含有していることが好ましい。詳しくは、被覆材料は、化学組成式に表したとき、金属元素として、電極活物質に固溶しない元素のみを含有しているか、または電極活物質に固溶しない元素とLiのみを含有していることが好ましい。電極活物質に固溶しない元素とは、電極活物質を構成する元素（特にレドックスに寄与する元素）と置換しない元素または置換し難い元素（好ましくは置換しない元素）という意味である。これは、被覆材料が負極活物質に固溶する元素を含んでいる場合、負極活物質と被覆材料間で副反応が進行しやすくなり、焼結時の被覆効果が弱まること、および、負極活物質の変性を引き起こすためである。置換しない元素または置換し難い元素は、原子半径、およびイオン化した際の価数、および配位数の選択性に基づいている。詳しくは、電極活物質に固溶しない元素は、電極活物質を構成する元素（特にレドックスに寄与する元素）よりも原子半径が大きい元素であってもよい。

30

40

【0026】

例えば、負極層において、負極活物質に固溶しない元素とは、当該負極活物質がV（バナジウム）を含有する場合、Vと置換しない元素または置換し難い元素という意味である。Vと置換しない元素または置換し難い元素として、周期表（すなわち長周期型周期表）におけるZn（亜鉛）、Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）、Si（ケイ素）、Ge（ゲルマニウム）、Sn（錫）、P（リン）、As（ヒ素）、Ti（チタン）、Mo（モリブデン）、W（タングステン）、Fe（鉄）、Cr（クロム）、およびCo（コバルト）以外の元素からなる群から選択される1種以上の元素が挙げられ、具体的には、例えば、Zr、Cu、Pd、Sc、Y、Nb、Ta、Bからなる群から選択される1種以上の元素が挙げられ、好ましくは例えば、Zr、Cu、およびPdからなる群から選択される1

50

種以上の元素が挙げられる。

【0027】

被覆型導電助剤200において、被覆材料202が導電助剤(コア材料)201の周囲において構成する被覆層は、図2Bに示すような粒状形態を有していてもよいし、図2Cに示すような膜状形態を有していてもよいし、またはそれらの複合的形態を有していてもよい。詳しくは、被覆層は、断面視において、粒状形態を有していてもよいし、膜状形態を有していてもよいし、またはそれらの複合的形態を有していてもよい。本明細書でいう「断面視」とは、固体電池を構成する各層の積層方向に基づく厚み方向に対して略垂直な方向から捉えた場合の形態(端的に言えば、厚み方向に平行な面で切り取った場合の形態)に基づいており、断面図を包含する。特に「断面視」は、固体電池を構成する各層の積層方向に基づく厚み方向に平行な面であって、正極端子および負極端子に垂直な面で切り取った場合の形態に基づいていてもよく、例えば図1Aおよび図1Bに示すような断面視が挙げられる。従って、各種測定に用いられる「固体電池の積層構造(断面構造)を示すSEM画像」は上記のような断面視に基づく画像であってもよい。

10

【0028】

被覆層が粒状形態を有するとは、被覆層が図2Bに示すような粒状の被覆材料から構成されている、という意味である。固体電池における粒状形態の被覆層は、粒状の導電助剤(コア材料)201と粒状の被覆材料202とを混合することにより、粒状の導電助剤(コア材料)201の表面に粒状の被覆材料202を静電的に付着させた被覆型導電助剤原料を用いて固体電池を製造することにより得ることができる。

20

【0029】

被覆層が膜状形態を有するとは、被覆層が図2Cに示すような膜状の被覆材料から構成されている、という意味である。固体電池における膜状形態の被覆層は、粒状の導電助剤(コア材料)201の表面に、スパッタ法、蒸着法、イオンプレATING法、ゾル-ゲル法等の成膜法により、被覆材料202を成膜させた被覆型導電助剤原料を用いて固体電池を製造することにより得ることができる。

【0030】

被覆層が粒状形態を有する場合であっても、または膜状形態を有する場合であっても、当該被覆層は、導電助剤の周囲において、必ずしも図2Bおよび図2Cに示すように連続的に形成されていなければならないというわけではない。詳しくは、導電助剤(コア材料)201は、上記したいずれの場合においても、後述する被覆材料の面積比率が達成されている限り、図2Dおよび図2Eに示すように、部分的に被覆層202が形成されていない部分(例えば、導電助剤201が被覆材料202により被覆されていない部分(すなわち露出部分))210を有していてもよい。

30

【0031】

固体電池における被覆層202が有する形態は通常、固体電池製造のための焼結を行う前の形態が維持される。

【0032】

例えば、被覆型導電助剤200が焼結前において粒状形態の被覆層を有する場合、当該被覆層は焼結後においても粒状形態を有する。このとき、被覆層202は焼結後において、図2Dに示すようにコア材料201の露出部分210を有していてもよいし、または図2Bに示すようにコア材料201の露出部分を有していなくてもよい。本発明において被覆層202が焼結後において粒状形態を有するとは、コア材料201の露出部分の有無にかかわらず、コア材料201と接触する全ての被覆材料のアスペクトの平均値が1.5未満(例えば1以上1.5未満)であることをいう。詳しくは、電極層における任意の100個のコア材料201の各々について、当該コア材料201と接触する全ての被覆材料のアスペクトの平均値が上記範囲内であるとき、当該被覆層(または当該被覆層を構成する被覆材料)は粒状形態を有するものとする。

40

【0033】

また例えば、被覆型導電助剤200が焼結前において膜状形態の被覆層を有する場合、

50

当該被覆層は焼結後においても膜状形態を有する。このとき、被覆層 202 は焼結後において、図 2 E に示すようにコア材料 201 の露出部分 210 を有していてもよいし、または図 2 C に示すようにコア材料 201 の露出部分を有していなくてもよい。本発明において被覆層 202 が焼結後において膜状形態を有するとは、コア材料 201 の露出部分の有無にかかわらず、コア材料 201 と接触する全ての被覆材料のアスペクトの平均値が 1.5 以上であることをいう。詳しくは、電極層における任意の 100 個のコア材料 201 の各々について、当該コア材料 201 と接触する全ての被覆材料のアスペクトの平均値が上記範囲内であるとき、当該被覆層（または当該被覆層を構成する被覆材料）は膜状形態を有するものとする。

【0034】

ここで、被覆材料のアスペクト比は、例えば図 2 E に示すように、断面視において当該被覆材料の最大長 L の、当該最大長を規定する方向に対して垂直方向の長さ t に対する割合のことである。当該最大長 L を規定する方向に対して垂直方向の長さ t は、被覆材料が接触する導電助剤の表面（またはその接触部分）に対する垂直方向における被覆材料寸法 t' であってもよい。特に 1 つの被膜材料 202 が、図 2 E に示すように、コア材料 201 の表面に沿って配置されている場合、その最大長 L は、コア材料 201 の表面に沿った長さの最大値である。

【0035】

被覆材料 202 は導電助剤 201 の周囲において、当該導電助剤 201 と接触して配置されており、通常は 500 nm 以下（例えば 1 nm 以上 500 nm 以下）の寸法 t' （図 2 B ~ 2 E 参照）を有している。すなわち、被覆材料とは導電助剤（コア材料）の周囲において、当該導電助剤と接触して配置されている被覆材料であって、上記した所定寸法を有している被覆材料のことである。被覆材料が上記した所定寸法 t' を有するとは、被覆材料が、当該被覆材料が接触する導電助剤の表面（またはその接触部分）に対する垂直方向において、上記した所定寸法 t' を有する、という意味である。従って、仮に導電助剤と接触して配置されている物質（または材料）であっても、導電助剤の表面に対する垂直方向において、上記した所定寸法を超える寸法を有する物質は、本発明においては、被覆材料に包含されない。上記寸法 t' は、当該被覆材料が接触する導電助剤の表面（またはその接触部分）に対する垂直方向における最大長のことである。被覆層が粒状形態を有する場合、上記寸法 t' は、当該被膜層を構成する各被覆材料粒子の寸法のことである。被覆層が膜状形態を有する場合、上記寸法 t' は、当該被膜層の厚み寸法のことである。寸法 t' は、導電助剤（コア材料）の合一化および玉化のさらなる抑制および固体電池の充放電時における電極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは 1 nm 以上 400 nm 以下であり、より好ましくは 1 nm 以上 200 nm 以下であり、さらに好ましくは 1 nm 以上 100 nm 以下であり、特に好ましくは 1 nm 以上 50 nm 以下であり、最も好ましくは 1 nm 以上 30 nm 以下である。

【0036】

例えば、被覆材料が粒状形態の被覆層を構成する場合、各被覆材料粒子は、当該被覆材料が接触する導電助剤の表面に対する垂直方向において、上記した所定寸法 t' を有しながら、導電助剤と接触して配置されている。

【0037】

また例えば、被覆材料が膜状形態の被覆層を構成する場合、当該被覆材料膜は、当該被覆材料が接触する導電助剤の表面に対する垂直方向（すなわち厚み方向）において、上記した所定寸法（すなわち所定厚み）を有しながら、導電助剤と接触して配置されている。

【0038】

被覆材料が粒状形態の被覆層を構成する場合および膜状形態の被覆層を構成する場合のいずれの場合においても、断面視において、任意の 100 箇所測定された当該被覆層の平均厚みは上記した寸法 t' の範囲内であることが望ましい。

【0039】

被覆材料の面積比率は通常、被覆型導電助剤を構成する導電助剤（コア材料）に対して

10

20

30

40

50

0.1%以上15%以下であり、導電助剤（コア材料）の合一化および玉化のさらなる抑制および固体電池の充放電時における電極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは0.8%以上8%以下、より好ましくは0.8%以上4%以下である。

【0040】

被覆材料の面積比率は、導電助剤の周囲において、当該導電助剤と接触して配置されている被覆材料であって上記した所定寸法を有している被覆材料の、導電助剤（コア材料）に対する面積比率である。

本明細書中、被覆材料の面積比率は、断面視において、選択された任意の100個の導電助剤（コア材料）の面積およびこれらの導電助剤の各々における被覆材料の面積を測定し、被覆材料の総面積を導電助剤の総面積で除することにより得られる割合に基づく値で示されている。

10

【0041】

被覆材料による導電助剤（コア材料）の被覆率は、上記した被覆材料の面積比率が達成されるような被覆率であればよい。

【0042】

被覆型導電助剤の導電助剤（コア材料）は、金属材料から構成されている。金属材料とは、酸化されていない金属のことである。コア材料を構成する金属材料は特に限定されず、例えば、Ag（銀）、Au（金）、Pd（パラジウム）、Pt（白金）、Cu（銅）、Sn（錫）、Ni（ニッケル）およびそれらの合金からなる群から選択される1種以上の金属材料から構成されている。導電助剤は、導電助剤（コア材料）の合一化および玉化のさらなる抑制および固体電池の充放電時における電極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくはAg、Cuおよびそれらの合金からなる群から選択される1種以上の金属材料から構成されている。

20

【0043】

被覆型導電助剤を構成する導電助剤（コア材料）の形状は特に限定されず、導電助剤（コア材料）は、例えば、細長状導電助剤、球状導電助剤またはそれらの混合物であってもよい。被覆型導電助剤を構成する導電助剤（コア材料）は、導電助剤（コア材料）の合一化および玉化のさらなる抑制および固体電池の充放電時における電極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、細長状導電助剤を含むことが好ましい。

【0044】

細長状導電助剤は、図3Aに示すように、電極層の断面視において細長形状を有している導電助剤という意味である。このため、細長形状は「断面視細長形状」と呼ぶこともできる。図3Aは、細長状導電助剤を用いた被覆型導電助剤を含む電極層の一例において導電パスを説明するための電極層の模式的断面図である。例えば、細長形状を有する導電助剤は、電極層の断面視において、長尺方向を備えた形状を有している。

30

【0045】

細長形状を有し得る導電助剤として、例えば、扁平状導電助剤、繊維状導電助剤またはそれらの混合物が使用される。本発明の固体電池において、断面視細長形状の導電助剤が扁平状導電助剤、繊維状導電助剤またはそれらの混合物のいずれの材料に相当するのかは、当該固体電池を分解することにより容易に認識することができる。

40

扁平状とは、簡潔に表現すれば、粒子が押しつぶされたような形状であって、「鱗片状」または「平板状」とも称される形状である。

繊維状とは、「線状」または「棒状」を包含する形状であり、例えば、いわゆる金属ナノワイヤーが有する形状であってもよい。

【0046】

細長形状の導電助剤は、詳しくは電極層中、図3Bに示すように、断面視において、1つの導電助剤200aについて、最長寸法aと短辺長（厚み寸法）bとにより規定される形状を有し、その奥行長c（すなわち図3B上の表裏方向の寸法）（図示せず）は特に限定されない。最長寸法aは、断面視において、最大長を規定する寸法である。短辺長bは、断面視において、最長寸法a方向に対する垂直方向において最大長（または最大厚み）

50

を規定する寸法である。短辺長 b は通常、 $a > b$ を満たす。奥行長 c は、断面視に対する垂直方向において、最大長を規定する寸法であり、通常は扁平状の場合は $c \geq 2b$ (特に $2a \leq c \leq 2b$) を満たし、繊維状の場合は $2b > c$ (特に $2b > c > 0.5b$) を満たす。細長形状は詳しくは、 a/b が 2.0 以上 (特に 2.0 以上 20.0 以下) の形状をいう。図 3 B は、本発明の固体電池において電極層に含まれ得る細長形状の導電助剤の一例を模式的に示した導電助剤の模式的断面図である。

【0047】

細長形状は、屈曲部を付与された屈曲細長形状を包含する。詳しくは屈曲細長形状は、図 3 C に示すように、断面視において、電極層中、1 つの導電助剤 200 b について、1 つ以上の屈曲部 201 を有しつつ、最長寸法 a と短辺長 (厚み寸法) b とにより規定される形状であり、その奥行長 c (すなわち図 3 C 上の表裏方向の寸法) (図示せず) は特に限定されない。屈曲細長形状においても、最長寸法 a は、断面視において、最大長を規定する寸法である。短辺長 b は、断面視において、最長寸法 a 方向に対する垂直方向において最大長 (または最大厚み) を規定する寸法である。奥行長 c は、断面視に対する垂直な平面視において、最大長を規定する寸法である。屈曲細長形状 (例えば図 3 C) における a 、 b および c ならびにそれらの関係は、単純的な断面視細長形状 (例えば図 3 B) においてと同様である。図 3 C は、本発明の固体電池における電極層に含まれ得る断面視細長形状の導電助剤の別の一例を模式的に示した導電助剤の模式的断面図である。

10

【0048】

電極層における細長形状の導電助剤について、平均アスペクト比 (前記した最長寸法 a / 短辺長 b) は通常、2.0 以上 (特に 2.0 以上 20.0 以下) であり、電極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは 2.0 以上 15.0 以下、より好ましくは 2.5 以上 10.0 以下、さらに好ましくは 3.0 以上 8.0 以下である。

20

【0049】

細長形状の導電助剤の平均アスペクト比 (a/b) は、固体電池の積層構造 (断面構造) を示す SEM 画像 (写真) の電極層中で確認された任意の 100 個の断面視細長形状の導電助剤に基づく平均値を用いている。断面視は、固体電池の積層構造 (断面構造) を示す SEM 画像 (写真) であってもよい。

【0050】

電極層における細長形状の導電助剤において、平均短辺長 (平均短辺厚み) b は、特に限定されず、電極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $4.0 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $2.0 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1.5 \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $1.0 \mu\text{m}$ 以下である。

30

【0051】

細長形状の導電助剤の平均短辺長 b は、固体電池の積層構造 (断面構造) を示す SEM 画像 (写真) の電極層中で確認された任意の 100 個の細長形状の導電助剤に基づく平均値を用いている。

【0052】

電極層における細長形状の導電助剤について、平均奥行長 c は特に限定されず、例えば、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10.0 \mu\text{m}$ 以下であってもよい。例えば、導電助剤として扁平状導電助剤を用いる場合、電極層における細長形状の導電助剤の平均奥行長 c は通常、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $20 \mu\text{m}$ 以下である。また例えば、繊維状導電助剤を用いる場合、電極層における細長形状の導電助剤の平均奥行長 c は通常、 $0.1 \mu\text{m}$ 以上 $10.0 \mu\text{m}$ 以下である。

40

【0053】

細長形状の導電助剤の平均奥行長 c は、固体電池の積層構造 (断面構造) を示す $0.1 \mu\text{m}$ 間隔で撮影された 100 枚の SEM 画像から作成された 3 次元像の電極層中で確認された任意の 100 個の断面視細長形状の導電助剤に基づく平均値を用いることができる。

【0054】

球状導電助剤は、詳しくは、断面視において、細長形状導電助剤においてと同様に、最大長を規定する最長寸法を「 a 」と当該最長寸法 a 方向に対する垂直方向において最大長

50

を規定する短辺長を「 b 」としたとき、これらの比 (a/b) が 2.0 未満 (特に 1.5 以下) の形状を有する導電助剤のことである。

【0055】

被覆型導電助剤を構成する導電助剤 (コア材料) の平均寸法は特に限定されず、通常は $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であり、導電助剤 (コア材料) の合一化および玉化のさらなる抑制および固体電池の充放電時における電極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $2\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0056】

被覆型導電助剤を構成する導電助剤 (コア材料) の平均寸法は、最大長を規定する寸法の平均値であり、細長形状および球状導電助剤の最長寸法 a に相当する寸法の平均値である。

10

【0057】

被覆型導電助剤を構成する導電助剤 (コア材料) の平均寸法は、固体電池の積層構造 (断面構造) を示す SEM 画像 (写真) の電極層中で確認された任意の 100 個の被覆型導電助剤における導電助剤 (コア材料) に基づく平均値を用いている。

【0058】

電極層は被覆型導電助剤を、当該被覆型導電助剤を構成する導電助剤 (コア材料) の電極層に対する面積割合が 5% 以上 35% 以下となるような含有量にて含み、導電助剤 (コア材料) の合一化および玉化のさらなる抑制および固体電池の充放電時における電極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、当該面積割合が好ましくは 10% 以上 30% 以下、より好ましくは 18% 以上 28% 以下となるような含有量にて含む。

20

【0059】

被覆型導電助剤を構成する導電助剤 (コア材料) の電極層に対する面積割合は、固体電池の積層構造 (断面構造) を示す SEM 画像 (写真) の電極層中で確認された導電助剤 (コア材料) の面積割合の値である。より詳しくは、被覆型導電助剤を構成する導電助剤 (コア材料) の電極層に対する面積割合は、断面視において、任意の 10 箇所において測定された値の平均値であって、電極層 (すなわち電極層における各視野の全面積) に対する面積割合として表される。

【0060】

(負極層)

負極層 2 は負極活物質を含み、さらに固体電解質を含んでもよい。負極層 2 が被覆型導電助剤を含む場合、負極層 2 は被覆型導電助剤および負極活物質を含み、さらに固体電解質を含んでもよい。負極層においては、被覆型導電助剤、負極活物質および固体電解質はいずれも焼結体の形態を有することが好ましい。例えば、負極層が被覆型導電助剤、負極活物質および固体電解質を含む場合、負極層は、被覆型導電助剤および固体電解質により負極活物質粒子間を結合しつつ、被覆型導電助剤、負極活物質粒子および固体電解質は、それらの間で相互に焼結により接合されている焼結体の形態を有することが好ましい。

30

【0061】

負極層は、被覆型導電助剤以外の他の導電助剤をさらに含んでもよい。他の導電助剤として、例えば、上記した被覆型導電助剤を構成する導電助剤 (コア材料) としての金属材料と同様の金属材料から構成される導電助剤、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、Super P (登録商標)、V G C F (登録商標) 等のカーボンナノチューブなどの炭素材料等が挙げられる。

40

【0062】

負極層は金属イオンを吸蔵放出可能な層であり、好ましくはリチウムイオンまたはナトリウムイオン (特にリチウムイオン) を吸蔵放出可能な層である。負極層に含まれるリチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質は特に限定されず、例えば、黒鉛などの炭素材料であってもよく、負極活物質の利用率のさらなる向上と放電容量の向上の観点から、V (バナジウム) に対する Li (リチウム) のモル比が 2.0 以上 (特に 2 以上 10 以下) で

50

ある負極活物質を含むことが好ましい。負極活物質におけるVに対するLiのモル比は、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、2以上6以下（特に2以上4以下）であることが好ましい。本発明は、負極層がこのようなモル比の負極活物質を含むことが特に効果的である。負極層がこのようなモル比の負極活物質を含む場合、導電助剤との濡れ性が低いことに起因して、焼結時に導電助剤の合一化および玉化（例えば球形化）が特に進行しやすく、導電パスの破断が特に起こりやすく、負極活物質の利用率がより低下する。しかし、本発明においては、負極層がこのような負極活物質を含む場合であっても、導電パスの破断を十分に抑制でき、結果として、より少量の導電助剤により、充放電時における負極活物質の利用率をより十分に向上させ得る。従って、負極層が上記モル比の負極活物質を含む場合、本発明において導電助剤の形態を被覆型とすることの効果が高くなる。

10

【0063】

本発明においては、負極層がVに対するLiのモル比が上記範囲である負極活物質を含み、かつ、後述のように、固体電解質層がガーネット型構造もしくはLISICON型構造を有する固体電解質を含むことで、固体電解質層と負極層との間でより一層、良好な接合性が得られる。さらに、負極層中に含まれる負極活物質と固体電解質層中のガーネット型固体電解質もしくはLISICON型固体電解質との間の共焼結時の副反応が抑制され、固体電池の可逆容量を増大させることができる。これらの結果、充放電時における負極活物質の利用率をより十分に高くすることができる。

20

【0064】

負極活物質は、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、一般式(1)：

【化1】



で表される平均化学組成を有することが好ましい。このような組成とすることで、固体電解質層におけるLISICON型固体電解質との反応性をより一層十分に低減することができる。また、本発明で用いる負極活物質はVのレドックスによって容量をより一層十分に発現する。したがって、十分な可逆容量を得るためにはV量yは後述のように0.5 <math>y < 1.0</math>であることが好ましい。負極活物質が上記組成を有する場合、負極層の厚み方向で上記のような平均組成をとっていればよく、負極層の厚み方向で化学組成が変化していてもよい。

30

【0065】

式(1)中、Aは、Na（ナトリウム）、K（カリウム）、Mg（マグネシウム）、Ca（カルシウム）、およびZn（亜鉛）からなる群から選択される1種類以上の元素である。

Bは、Zn（亜鉛）、Al（アルミニウム）、Ga（ガリウム）、Si（ケイ素）、Ge（ゲルマニウム）、Sn（錫）、P（リン）、As（ヒ素）、Ti（チタン）、Mo（モリブデン）、W（タングステン）、Fe（鉄）、Cr（クロム）、およびCo（コバルト）からなる群から選択される1種類以上の元素である。

40

xは、0 <math>x < 1.0</math>の関係性を有し、好ましくは0 <math>x < 0.5</math>の関係、より好ましくは0 <math>x < 0.1</math>の関係性を有し、さらに好ましくは0である。

yは、0.5 <math>y < 1.0</math>の関係性を有し、好ましくは0.5 <math>y < 1.0</math>の関係性を有し、より好ましくは0.8 <math>y < 1.0</math>の関係性を有し、さらに好ましくは1である。

aはAの平均価数である。Aの平均価数は、Aとして、例えば、価数a+の元素Xがn1個、価数b+の元素Yがn2個、および価数c+の元素Zがn3個で認められる場合、(n1x a + n2x b + n3x c) / (n1 + n2 + n3) で表される値のことである。

bはBの平均価数である。Bの平均価数は、Bとして、例えば、価数a+の元素Xがn

50

1個、価数 $b +$ の元素 Y が n 2 個、および価数 $c +$ の元素 Z が n 3 個で認められる場合、上記した A の平均価数と同様の値のことである。

【0066】

式(1)中、負極活物質の入手容易性の向上、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましい実施態様においては、以下の通りである：

A は、 Al 、および Zn からなる群から選択される1種類以上の元素である。

B は、 Si 、および P からなる群から選択される1種類以上、特に2種類の元素である。

x は $0 < x < 0.06$ の関係を有し、より好ましくは0である。

y は $0.55 < y < 1.0$ の関係を有し、より好ましくは $0.8 < y < 1.0$ 、さらに好ましくは1である。

a は A の平均価数である。

b は B の平均価数である。

【0067】

負極活物質の具体例として、例えば、例えば、 Li_3VO_4 、 $Li_{3.2}(V_{0.8}Si_{0.2})O_4$ 、 $(Li_{3.1}Al_{0.03})(V_{0.8}Si_{0.2})O_4$ 、 $(Li_{3.1}Zn_{0.05})(V_{0.8}Si_{0.2})O_4$ 、 $Li_{3.3}(V_{0.6}P_{0.1}Si_{0.3})O_4$ 、 $Li_{3.18}(V_{0.77}P_{0.05}Si_{0.18})O_4$ 、 $Li_{3.07}(V_{0.90}P_{0.03}Si_{0.07})O_4$ 、 $Li_{3.22}(V_{0.72}P_{0.06}Si_{0.22})O_4$ 等が挙げられる。

【0068】

負極活物質の化学組成は平均化学組成であってもよい。負極活物質の平均化学組成は、負極層の厚み方向における負極活物質の化学組成の平均値を意味する。負極活物質の平均化学組成は、固体電池を破断し、SEM-EDX(エネルギー分散型X線分光法)を用いて、負極層の厚み方向全体が収まる視野にてEDXによる組成分析を行うことで分析および測定可能である。

負極層において負極活物質の平均化学組成と後述の固体電解質の平均化学組成とは、上記組成分析において、それらの組成により、自動的に区別して測定され得る。

【0069】

負極活物質は、例えば、以下の方法により製造することができる。まず、所定の金属原子を含有する原料化合物を、化学組成が所定の化学組成となるように秤量し、水を添加および混合してスラリーを得る。スラリーを乾燥させ、700 以上1000 以下で4時間以上6時間以下、仮焼し、粉碎して、負極活物質を得ることができる。

【0070】

負極活物質の化学組成は、固体電解質層とともに、例えば750 で1分間程度の高速焼結を行った場合、製造時において使用された負極活物質の化学組成がそのまま反映されるが、750 で1時間程度の長時間焼結を行った場合、固体電解質層への元素拡散が進行し、通常はV量が低減される。

【0071】

負極活物質は、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、 $II-Li_3VO_4$ 型構造または $II-Li_3VO_4$ 型構造を有することが好ましい。このような結晶構造を有することで、充放電の可逆性が向上し、安定したサイクル特性を得ることができる。また、活物質が $II-Li_3VO_4$ 型構造をとることで、固体電解質層におけるLISICON型固体電解質との接合性が向上し、より好ましい。

【0072】

負極活物質が $II-Li_3VO_4$ 型構造を有するとは、当該負極活物質(特にその粒子)が $II-Li_3VO_4$ 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により $II-Li_3VO_4$ 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、負極活物質が $II-Li_3VO_4$ 型構造を有するとは、当該負極活物質(特にその粒子)は、X線回折において、いわゆる $II-Li_3VO_4$ 型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。 $II-Li_3VO_4$ 型構造を有する負極活物質の一例として、例えば、I

10

20

30

40

50

CDD Card No. 01-073-6058が挙げられる。

【0073】

負極活物質が $\text{I I} - \text{L i}_3 \text{V O}_4$ 型構造を有するとは、当該負極活物質（特にその粒子）が $\text{I I} - \text{L i}_3 \text{V O}_4$ 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により $\text{I I} - \text{L i}_3 \text{V O}_4$ 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、負極活物質が $\text{I I} - \text{L i}_3 \text{V O}_4$ 型構造を有するとは、当該負極活物質（特にその粒子）は、X線回折において、いわゆる $\text{I I} - \text{L i}_3 \text{V O}_4$ 型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。 $\text{I I} - \text{L i}_3 \text{V O}_4$ 型構造を有する負極活物質の一例として、例えば、ICDD Card No. 01-073-2850が挙げられる。

10

【0074】

負極層における負極活物質の平均化学組成および結晶構造は通常、焼結時の元素拡散によって変化する。負極活物質は、正極層および固体電解質層とともに焼結した後の固体電池において、上記した平均化学組成および結晶構造を有していることが好ましい。

【0075】

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。

【0076】

負極活物質の平均粒径は、特に限定されず、例えば、 $0.01 \mu\text{m}$ 以上、 $20 \mu\text{m}$ 以下であってもよく、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以上、 $5 \mu\text{m}$ 以下である。

20

【0077】

負極活物質の平均粒径は、例えば、SEM画像中から無作為に10個以上100個以下の粒子を選び出し、それらの粒径を単純に平均して平均粒径（算術平均）を求めることができる。

粒径は、粒子が完全な球形であると仮定したときの球形粒子の直径とする。このような粒径は、例えば、固体電池の断面を切り出し、SEMを用いて断面SEM画像撮影後、画像解析ソフト（例えば、「A像くん」（旭化成エンジニアリング社製））を用いて粒子の断面積Sを算出後、以下の式によって粒子直径Rを求めることができる。

30

【数1】

$$R = 2 \times (S / \pi)^{1/2}$$

なお、負極層における負極活物質の平均粒径は、上記した平均化学組成の測定時において、組成により負極活物質を特定して、自動的に測定され得る。

【0078】

負極層における負極活物質の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、20%以上80%以下であることが好ましく、30%以上75%以下であることがより好ましく、30%以上60%以下であることがさらに好ましい。

40

【0079】

負極層における負極活物質の体積割合はFIB断面加工後のSEM画像から測定することができる。詳しくは、負極層の断面を、SEM-EDXを用いて観測する。EDXからVが検出される部位が負極活物質であると判断し、上記の部位の面積比率を算出することで、負極活物質の体積割合の測定が可能である

【0080】

負極層における負極活物質の粒子形状は、特に限定されず、例えば、球状形状、扁平形状、不定形状いずれの粒子形状であってもよい。

【0081】

50

負極層は固体電解質、特にガーネット型構造を有する固体電解質をさらに含むことが好ましい。負極層がガーネット型固体電解質を含むことで、負極層のイオン伝導度を増大させることができ、高レート化が期待できる。また、 Li/V 比率が2以上の負極活物質との共焼成時の副反応を抑制できるため、負極の利用率の向上が期待できる。後述するように、固体電解質層もまた、固体電解質、特にガーネット型構造を有する固体電解質をさらに含むことが好ましい。固体電解質層がガーネット型固体電解質を含むことで、固体電解質層の絶縁性を向上させることができるためである。これは、ガーネット型固体電解質は充放電中に還元されにくいこと、電子が注入されにくいこと、および固体電解質中でのLISICON型固体電解質の屈曲度が増大し、電子抵抗が増大するためだと考えられる。また、 Li/V 比率が2以上の負極活物質との共焼成時の副反応を抑制できるため、負極の利用率の向上が期待できる。従って、負極層または固体電解質層の少なくとも一方（特に両方）は、ガーネット型構造を有する固体電解質を含むことが好ましい。負極層または固体電解質層の少なくとも一方はガーネット型構造を有する固体電解質を含むとは、負極層または固体電解質層の一方がガーネット型構造を有する固体電解質を含んでもよいし、またはそれらの両方がガーネット型構造を有する固体電解質を含んでもよいことを意味する。

10

【0082】

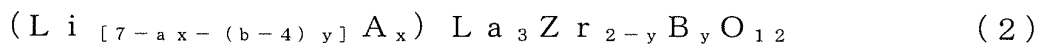
固体電解質がガーネット型構造を有するとは、当該固体電解質がガーネット型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者によりガーネット型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質がガーネット型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆるガーネット型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。

20

【0083】

負極層において、ガーネット型構造を有する固体電解質は、一般式(2)：

【化2】



30

で表される平均化学組成を有することが好ましい。負極層が上記のような平均化学組成を有する固体電解質を含むことで、負極活物質の利用率のさらなる向上を達成することができる。

【0084】

式(2)中、Aは、Ga(ガリウム)、Al(アルミニウム)、Mg(マグネシウム)、Zn(亜鉛)、およびSc(スカンジウム)からなる群から選択される1種類以上の元素である。

Bは、Nb(ニオブ)、Ta(タンタル)、W(タングステン)、Te(テルル)、Mo(モリブデン)、およびBi(ビスマス)からなる群から選択される1種類以上の元素である。

40

xは、 $0 \leq x \leq 0.5$ の関係性を有する。

yは、 $0 \leq y \leq 2.0$ の関係性を有する。

aはAの平均価数であり、式(1)におけるAの平均価数と同様である。

bはBの平均価数であり、式(1)におけるBの平均価数と同様である。

【0085】

式(2)中、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましい実施態様においては、以下の通りである：

Aは、Ga、およびAlからなる群から選択される1種類以上の元素である。

Bは、Nb、Ta、W、Mo、およびBiからなる群から選択される1種類以上の元素である。

50

xは、 $0 < x < 0.3$ 、好ましくは0の関係を有する。

yは、 $0 < y < 1.0$ の関係、好ましくは $0 < y < 0.7$ の関係、より好ましくは $0 < 3y < 0.7$ の関係を有し、好ましくは0.5である。

aはAの平均価数である。

bはBの平均価数である。

【0086】

一般式(2)で表される固体電解質の具体例として、例えば、例えば、 $(Li_{6.4}Ga_{0.05}Al_{0.15})La_3Zr_2O_{12}$ 、 $(Li_{6.4}Ga_{0.2})La_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_{6.4}La_3(Zr_{1.6}Ta_{0.4})O_{12}$ 、 $(Li_{6.4}Al_{0.2})La_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_{6.5}La_3(Zr_{1.5}Mo_{0.25})O_{12}$ 、 $Li_{6.5}La_3(Zr_{1.5}Ta_{0.5})O_{12}$ が挙げられる。

10

【0087】

負極層における固体電解質(特にガーネット型構造を有する固体電解質)の平均化学組成は、負極層の厚み方向における固体電解質の化学組成の平均値を意味する。固体電解質の平均化学組成は、固体電池を破断し、SEM-EDX(エネルギー分散型X線分光法)を用いて、負極層の厚み方向全体が収まる視野にてEDXによる組成分析を行うことで分析および測定可能である。

負極層において負極活物質の平均化学組成と固体電解質の平均化学組成とは、上記組成分析において、それらの組成により、自動的に区別して測定され得る。

【0088】

負極層の固体電解質は、所定の金属原子を含有する原料化合物を用いること以外、負極活物質と同様の方法により得ることができるし、または市販品として入手することもできる。

20

【0089】

負極層における固体電解質の平均化学組成および結晶構造は通常、焼結時の元素拡散によって変化する。当該固体電解質は、正極層および固体電解質層とともに焼結した後の固体電池において、上記した平均化学組成および結晶構造を有していることが好ましい。

【0090】

負極層における固体電解質(特にガーネット型構造を有する固体電解質)の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率的な向上と固体電池の高エネルギー密度化とのバランスの観点から、10%以上50%以下であることが好ましく、20%以上40%以下であることがより好ましい。

30

【0091】

負極層における固体電解質の体積割合は、負極活物質の体積割合と同様の方法により、測定することができる。ガーネット型固体電解質であることは、Zrおよび/またはLaがEDXにて検出される部位に基づくものとする。

【0092】

負極層は、負極活物質および固体電解質に加え、例えば、焼結助剤および導電助剤等をさらに含んでもよい。

【0093】

負極層が焼結助剤を含むことで、より低温における焼結時においても緻密化が可能となり、負極活物質/固体電解質層界面における元素拡散を抑制することができる。焼結助剤は、固体電池の分野で知られている焼結助剤が使用可能である。負極活物質の利用率的な向上の観点から、発明者らが検討した結果、焼結助剤の組成は、少なくともLi(リチウム)、B(ホウ素)、およびO(酸素)を含み、Bに対するLiのモル比(Li/B)を2.0以上とすることが好ましい。これらの焼結助剤は低融性であり、液相焼結を進行させることでより低温で負極層の緻密化が可能となる。また、上記の組成とすることで、共焼結時に焼結助剤と本発明で用いるLISICON型固体電解質との副反応がより一層、抑制できる。これらを満たす焼結助剤として、例えば、 Li_3BO_3 、 $(Li_{2.7}Al_{0.3})BO_3$ 、 $Li_{2.8}(B_{0.8}C_{0.2})O_3$ 等があげられる。これらの内、イ

40

50

オン伝導度が特に高い ($\text{Li}_{2.7}\text{Al}_{0.3}\text{BO}_3$) を用いることが特に好ましい。

【0094】

負極層における焼結助剤の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上および固体電池の高エネルギー密度化のバランスの観点から、0.1以上10%以下であることが好ましく、1%以上7%以下であることがより好ましい。

【0095】

負極層における焼結助剤の体積割合は、負極活物質の体積割合と同様の方法により、測定することができる。焼結助剤の領域と判断するEDXでの検出元素としては、Bに着目することができる。

【0096】

負極層において、空隙率は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上のさらなる低減の観点から、好ましくは20%以下、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下である。

【0097】

負極層の空隙率は、FIB断面加工後のSEM画像から測定された値を用いている。

【0098】

負極層は通常、2 μm 以上100 μm 以下、特に2 μm 以上50 μm 以下の厚みを有している。

【0099】

負極層2は、図1Bに示すように端面集電構造を有していてもよいし、または図1Aに示すように主面集電構造を有していてもよい。負極層は、容量密度(例えば、エネルギー密度)のさらなる向上の観点から、端面集電構造を有することが好ましい。

【0100】

負極層2が端面集電構造を有するとは、負極層2が負極端子20側にて負極層2の端面2a(特に端面のみ)で集電を行う構造を有するという意味である。詳しくは、負極層2は、例えば図1Bに示すように、負極端子20側にて負極層2の端面2a(特に端面のみ)で負極集電部22と接触しつつ、当該負極集電部22を介して負極端子20と電氣的に接続されていてもよいし、または負極端子20側にて負極層2の端面2a(特に端面のみ)で、負極端子20と直接的かつ電氣的に接続されていてもよい。負極層2は、負極端子20との電氣的接続のより十分な確保の観点から、図1Bに示すように、負極端子20側にて負極層2の端面2a(特に端面のみ)で負極集電部22と接触しつつ、当該負極集電部22を介して負極端子20と電氣的に接続されていることが好ましい。

【0101】

負極層2の端面集電構造において、負極層2が負極集電部22を介して負極端子20と電氣的に接続されている場合、負極層2と負極集電部22とは相互に端面同士で接触しており、結果として、断面視において、積層方向に対する垂直方向で相互に隣接した構成を有している。負極層2と負極集電部22とは、平面視においても、積層方向に対する垂直方向で相互に隣接した構成を有している。

【0102】

負極層2の端面集電構造において、負極層2が負極集電部22を介して負極端子20と電氣的に接続されている場合、負極集電部22は通常、負極層2における積層方向Lの上面2bと面一の上面22bを有し、かつ負極層2における積層方向Lの下面2cと面一の下面22cを有している。面一とは、2つの面の間に段差がない状態のことである。2つの面とは、負極層2の上面2bと負極集電部22の上面22b、および負極層2の下面2cと負極集電部22の下面22cのことである。

【0103】

負極層2が主面集電構造を有するとは、負極層2が負極層の主面で集電を行う構造を有するという意味である。詳しくは、負極層2は、図1Aに示すように、負極層2の主面2xで負極集電層21と接触しつつ、当該負極集電層21を介して負極端子20と電氣的に接続されている。負極層2の主面集電構造において、負極集電層21は負極層2の主面に

10

20

30

40

50

積層されていてもよいし、かつ／または負極層 2 は負極集電層 2 1 の主面に積層されていてもよい。主面とは、面積が比較的大きい面のことであり、詳しくは積層方向に垂直な上面および／または下面のことである。主面で集電を行うとは、主として主面から電子が入り出すという意味である。図 1 A において、負極層 2 は負極端子 2 0 側で負極端子 2 0 と直接的に電氣的に接続されているが、端面集電構造における負極層のように、負極集電部を介して負極端子 2 0 と電氣的に接続されていてもよい。負極層 2 が主面集電構造を有する場合、負極層 2 は、図 1 A に示すように、負極集電層 2 1 の両方の主面に積層されてもよいし、または片方の主面に積層されてもよい。

【 0 1 0 4 】

負極層 2 が有し得る負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 は、少なくとも導電性材料を含んで成る。負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 は、更に固体電解質を含んで成っている。ある好適な態様では、負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 は、導電性材料および固体電解質を少なくとも含む焼結体から構成されている。負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 に含まれてもよい導電性材料は通常、導電率が比較的大きい材料が用いられ、例えば、炭素材料、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅およびニッケルから成る群から選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 に含まれてもよい固体電解質は、上記した負極層に含まれてもよい固体電解質と同様の固体電解質から選択されてもよい。

10

【 0 1 0 5 】

負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 は、一体焼結による固体電池の製造コストの低減および固体電池の内部抵抗の低減の観点から、焼結体の形態を有することが好ましい。負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 が焼結体の形態を有する場合、例えば、負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 は、上記した導電性材料および固体電解質の他、焼結助剤をさらに含む焼結体により構成されてもよい。負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 に含まれる焼結助剤は、例えば、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。

20

【 0 1 0 6 】

負極集電層の厚みは特に限定されず、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下、特に $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

負極集電部の厚みは通常、負極層と同様の厚みを有していてもよい。

【 0 1 0 7 】

負極層は「負極活物質層」とも呼ばれ得る層である。

30

【 0 1 0 8 】

(正極層)

正極層 1 は正極活物質を含み、さらに固体電解質を含んでもよい。正極層 1 が被覆型導電助剤を含む場合、正極層 1 は被覆型導電助剤および正極活物質を含み、さらに固体電解質を含んでもよい。正極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、正極層は、被覆型導電助剤を含むことが好ましい。正極層においては、被覆型導電助剤、正極活物質および固体電解質はいずれも焼結体の形態を有することが好ましい。例えば、正極層が被覆型導電助剤、正極活物質および固体電解質を含む場合、正極層は、被覆型導電助剤および固体電解質により正極活物質粒子間を結合しつつ、被覆型導電助剤、正極活物質粒子および固体電解質は、それらの間で相互に焼結により接合されている焼結体の形態を有することが好ましい。

40

【 0 1 0 9 】

正極層は金属イオンを吸蔵放出可能な層であり、好ましくはリチウムイオンまたはナトリウムイオン(特にリチウムイオン)を吸蔵放出可能な層である。正極活物質は、特に限定されず、固体電池の分野で知られている正極活物質が使用可能である。リチウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質として、例えば、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物粒子、オリピン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物粒子、リチウム含有層状酸化物粒子、スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物粒子等が挙げられる。好ましく用い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具体例としては、Li

50

$3V_2(PO_4)_3$ 等が挙げられる。好ましく用い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具体例としては、 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 、 $LiMnPO_4$ 等が挙げられる。好ましく用いられるリチウム含有層状酸化物粒子の具体例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 等が挙げられる。好ましく用いられるスピネル型構造を有するリチウム含有酸化物の具体例としては、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 等が挙げられる。本発明で用いるLISICON型固体電解質との共焼結時における反応性の観点から、正極活物質として、 $LiCoO_2$ 、 $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 等のリチウム含有層状酸化物がより好ましく用いられる。なお、これらの正極活物質粒子のうちの1種のみを用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。

【0110】

正極層において正極活物質がナシコン型構造を有するとは、当該正極活物質（特にその粒子がナシコン型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者によりナシコン型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、正極層において正極活物質がナシコン型構造を有するとは、当該正極活物質（特にその粒子）は、X線回折において、いわゆるナシコン型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。好ましく用いられるナシコン型構造を有する正極活物質としては、上記で例示した化合物が挙げられる。

【0111】

正極層において正極活物質がオリビン型構造を有するとは、当該正極活物質（特にその粒子）がオリビン型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者によりオリビン型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、正極層において正極活物質がオリビン型構造を有するとは、当該正極活物質（特にその粒子）は、X線回折において、いわゆるオリビン型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。好ましく用いられるオリビン型構造を有する正極活物質としては、上記で例示した化合物が挙げられる。

【0112】

ナトリウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質としては、ナ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、ナトリウム含有層状酸化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。

【0113】

正極層において正極活物質がスピネル型構造を有するとは、当該正極活物質（特にその粒子）がスピネル型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者によりスピネル型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、正極層において正極活物質がスピネル型構造を有するとは、当該正極活物質（特にその粒子）は、X線回折において、いわゆるスピネル型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。好ましく用いられるスピネル型構造を有する正極活物質としては、上記で例示した化合物が挙げられる。

【0114】

正極活物質の化学組成は平均化学組成であってもよい。正極活物質の平均化学組成は、正極層の厚み方向における正極活物質の化学組成の平均値を意味する。正極活物質の平均化学組成は、固体電池を破断し、SEM-EDX（エネルギー分散型X線分光法）を用いて、正極層の厚み方向全体が収まる視野にてEDXによる組成分析を行うことで分析および測定可能である。

【0115】

正極活物質は、所定の金属原子を含有する原料化合物を用いること以外、負極活物質と同様の方法により得ることができるし、または市販品として入手することもできる。

10

20

30

40

50

【0116】

正極層における正極活物質の化学組成および結晶構造は通常、焼結時の元素拡散によって変化する。正極活物質は、負極層および固体電解質層とともに焼結した後の固体電池において、上記した化学組成および結晶構造を有していることが好ましい。

【0117】

正極活物質の平均粒径は、特に限定されず、例えば、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、 $4\ \mu\text{m}$ 以下である。

【0118】

正極活物質の平均粒径は、負極層における負極活物質の平均粒径と同様の方法により求めることができる。

【0119】

正極層における正極活物質の平均粒径は通常、製造時において使用された正極活物質の平均粒径がそのまま反映される。特に、正極粒子に LiCoO_2 を使用した場合はそのまま反映される。

【0120】

正極層における正極活物質の粒子形状は、特に限定されず、例えば、球状形状、扁平形状、不定形状いずれの粒子形状であってもよい。

【0121】

正極層における正極活物質の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率的さらなる向上の観点から、 30% 以上 90% 以下であることが好ましく、 40% 以上 70% 以下であることがより好ましい。

【0122】

正極層は、正極活物質に加え、例えば、固体電解質、焼結助剤および導電助剤等をさらに含んでいてもよい。

【0123】

正極層に含まれる固体電解質の種類は特に限定されない。正極層に含まれる固体電解質として、例えば、ガーネット型構造を有する固体電解質 $(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4})\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.5}\text{Mo}_{0.25})\text{O}_{12}$ 、LISICON型構造を有する固体電解質 $\text{Li}_{3+x}(\text{V}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4$ 、ペロブスカイト型構造を有する固体電解質 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 、アモルファス構造を有する固体電解質 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 等が挙げられる。このうち、本発明で用いるLISICON型固体電解質との共焼結時の反応性の観点から、ガーネット型構造を有する固体電解質、LISICON型構造を有する固体電解質を用いることが特に好ましい。

【0124】

正極層の固体電解質は、所定の金属原子を含有する原料化合物を用いること以外、負極活物質と同様の方法により得ることができるし、または市販品として入手することもできる。

【0125】

正極層における固体電解質の平均化学組成および結晶構造は通常、焼結時の元素拡散によって変化する。当該固体電解質は、負極層および固体電解質層とともに焼結した後の固体電池において、上記した平均化学組成および結晶構造を有していることが好ましい。

【0126】

正極層における固体電解質の体積割合は特に限定されず、正極活物質の利用率的さらなる向上および固体電池の高エネルギー密度化のバランスの観点から、 20% 以上 60% 以下であることが好ましく、 30% 以上 45% 以下であることがより好ましい。

【0127】

正極層における焼結助剤としては、負極層における焼結助剤と同様の化合物が使用可能である。

【0128】

10

20

30

40

50

正極層における焼結助剤の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上および固体電池の高エネルギー密度化のバランスの観点から、0.1%以上20%以下であることが好ましく、1%以上10%以下であることがより好ましい。

【0129】

正極層は、被覆型導電助剤以外の他の導電助剤をさらに含んでもよい。正極層において含まれてもよい他の導電助剤は、固体電池の分野で知られている、あらゆる導電助剤が使用可能である。そのような導電助剤としては、例えば、Ag（銀）、Au（金）、Pd（パラジウム）、Pt（白金）、Cu（銅）、Sn（錫）、Ni（ニッケル）などの金属材料；およびアセチレンブラック、ケッチェンブラック、Super P（登録商標）、VGC F（登録商標）等のカーボンナノチューブなどの炭素材料等が挙げられる。

10

【0130】

正極層における導電助剤の体積割合は特に限定されず、正極活物質の利用率のさらなる向上および固体電池の高エネルギー密度化のバランスの観点から、10%以上50%以下であることが好ましく、20%以上40%以下であることがより好ましい。

【0131】

正極層において、空隙率は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは20%以下、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下である。

【0132】

正極層の空隙率は、負極層の空隙率と同様の方法により測定された値を用いている。

20

【0133】

正極層1は、図1Aおよび図1Bに示すように主面集電構造を有していてもよいし、または端面集電構造を有していてもよい。正極層は、製造コストの低減の観点から、主面集電構造を有することが好ましい。

【0134】

正極層1が主面集電構造を有するとは、正極層1が正極層の主面で集電を行う構造を有するという意味である。詳しくは、正極層1は、図1Aおよび図1Bに示すように、正極層1の主面1xで正極集電層11と接触しつつ、当該正極集電層11を介して正極端子10と電氣的に接続されている。正極層1の主面集電構造において、正極集電層11は正極層1の主面に積層されていてもよいし、かつ/または正極層1は正極集電層11の主面に積層されていてもよい。主面とは、面積が比較的大きい面のことであり、詳しくは積層方向に垂直な上面および/または下面のことである。主面で集電を行うとは、主として主面から電子が入り出すという意味である。図1Aにおいて、正極層1は正極端子10側で正極端子10と直接的に電氣的に接続されているが、後述する端面集電構造を有する正極層のように、正極集電部を介して正極端子10と電氣的に接続されていてもよい。正極層1が主面集電構造を有する場合、正極層1は、図1Aおよび図1Bに示すように、正極集電層11の両方の主面に積層されてもよいし、または片方の主面に積層されてもよい。

30

【0135】

正極層1が端面集電構造を有するとは、正極層1が正極端子10側にて正極層1の端面（特に端面のみ）で集電を行う構造を有するという意味である。詳しくは、正極層1は、正極端子10側にて正極層1の端面（特に端面のみ）で正極集電部と接触しつつ、当該正極集電部を介して正極端子10と電氣的に接続されていてもよいし、または正極端子10側にて正極層1の端面（特に端面のみ）で、正極端子10と直接的かつ電氣的に接続されていてもよい。

40

【0136】

正極層1が有し得る正極集電層11および正極集電部は、少なくとも導電性材料を含んで成る。正極集電層11および正極集電部は、更に固体電解質を含んで成っていてよい。ある好適な態様では、正極集電層11および正極集電部は、導電性材料および固体電解質を少なくとも含む焼結体から構成されている。正極集電層11および正極集電部に含まれてもよい導電性材料は通常、導電率が比較的大きい材料が用いられ、例えば、負極集電層

50

および負極集電部と同様の導電性材料から選択されてもよい。正極集電層 1 1 および正極集電部に含まれてもよい固体電解質は、上記した負極層に含まれてもよい固体電解質と同様の固体電解質から選択されてもよい。

【0137】

正極集電層 1 1 および正極集電部は、一体焼結による固体電池の製造コストの低減および固体電池の内部抵抗の低減の観点から、焼結体の形態を有することが好ましい。正極集電層 1 1 および正極集電部が焼結体の形態を有する場合、例えば、正極集電層 1 1 および正極集電部は、上記した導電性材料および固体電解質の他、焼結助剤をさらに含む焼結体により構成されてもよい。正極集電層 1 1 および正極集電部に含まれる焼結助剤は、例えば、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。

10

【0138】

正極集電層の厚みは特に限定されず、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下、特に $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

正極集電部の厚みは通常、正極層と同様の厚みを有していてもよい。

【0139】

正極層は「正極活物質層」と呼ばれ得る層である。

【0140】

[固体電解質層]

本発明において固体電解質層 3 は特に限定されず、例えば、リチウムイオンまたはナトリウムイオン（特にリチウムイオン）を伝導可能な材料である。固体電解質層 3 は、リチウムイオンが伝導可能な固体電解質として、例えば、LISICON型構造を有する固体電解質（例えば、後述する第1固体電解質）、ガーネット型構造を有する固体電解質（例えば、後述する第2固体電解質）、および酸化物ガラスセラミックス系リチウムイオン伝導体から選択される1種以上の材料を含んでいてもよい。固体電解質層 3 は、電極活物質の利用効率のさらなる向上の観点から、後述する第1固体電解質または第2固体電解質の一方を含むこと、またはそれらの両方を含むことが好ましい。同様の観点および他の観点（例えば、製造コストの観点）から、固体電解質層 3 は第2固体電解質のみを含むことが好ましい。

20

【0141】

第1固体電解質はLISICON型構造を有し、かつ少なくともVを含む固体電解質である。固体電解質層において第1固体電解質が有するLISICON型構造は、 I 構造、 II 型構造、 II' 型構造、 T_I 型構造、 T_{II} 型構造、 II 型構造、および 0 型構造を包容する。すなわち、固体電解質層は I 構造、 II 型構造、 II' 型構造、 T_I 型構造、 T_{II} 型構造、 II 型構造、 0 型構造またはこれらの複合構造を有する1種以上の固体電解質を含んでもよい。第1固体電解質が有するLISICON型構造は、電極活物質の利用効率のさらなる向上の観点から、 II 型構造であることが好ましい。

30

【0142】

固体電解質層において第1固体電解質が II 型構造を有するとは、当該固体電解質が II 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により II 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質が II 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる $II-Li_3VO_4$ 型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。 II 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem.,4,20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、ICDD Card No. 01-073-2850が挙げられる。

40

【0143】

固体電解質層において第1固体電解質が I 型構造を有するとは、当該固体電解質が I 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により I 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層にお

50

いて第1固体電解質が I 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる $I - Li_3VO_4$ 型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。 I 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、以下の表に記載のXRDデータ（面間隔 d 値と対応するミラー指数）を示す。

【0144】

【表1】

| $d(\text{\AA})$ | Li_3VO_4 $\beta_1, 25^\circ\text{C}$ | |
|-----------------|---|----------|
| | I | hkl |
| 5.4 | 80 | 110 |
| 4.08 | 60 | 120 |
| 3.88 | 60 | 101 |
| 3.65 | 100 | 111, 021 |
| 3.14 | 20 | 200, 121 |
| 3.10 | 40 | 130 |
| 2.71 | 80 | 220 |
| 2.68 | 60 | 040 |
| 2.47 | 80 | 002 |
| 2.38 | 60 | 221 |
| 2.36 | 20 | 041 |

10

20

【0145】

固体電解質層において第1固体電解質が II 型構造を有するとは、当該固体電解質が II 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により II 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質が II 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる $II - Li_3VO_4$ 型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。 II 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、ICDD Card No. 00-024-0675が挙げられる。

30

【0146】

固体電解質層において第1固体電解質が II' 型構造を有するとは、当該固体電解質が II' 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により II' 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質が II' 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる $II' - Li_3VO_4$ 型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。 II' 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、以下の表に記載のXRDデータ（面間隔 d 値と対応するミラー指数）を示す。

40

【0147】

50

【表 2】

| d(Å) | Li ₃ CoGeO ₄ β _{IT} , 25°C | |
|------|--|----------|
| | I | hkl |
| | | 010 |
| 4.17 | 80 | 110 |
| 3.96 | 80 | 101 |
| 3.70 | 10 | 011 |
| 3.20 | 20 | 200, 111 |
| 2.75 | 100 | 210 |
| 2.74 | 60 | 020 |
| 2.50 | 80 | 002 |
| | | 120 |

【0148】

固体電解質層において第1固体電解質がT_I型構造を有するとは、当該固体電解質がT_I型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者によりT_I型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質がT_I型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆるT_I-Li₃VO₄型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。T_I型構造を有する化合物(すなわち固体電解質)は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、ICDD Card No. 00-024-0668が挙げられる。

【0149】

固体電解質層において第1固体電解質がT_{II}型構造を有するとは、当該固体電解質がT_{II}型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者によりT_{II}型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質がT_{II}型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆるT_{II}-Li₃VO₄型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。T_{II}型構造を有する化合物(すなわち固体電解質)は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、ICDD Card No. 00-024-0669が挙げられる。

【0150】

固体電解質層において第1固体電解質が₀型構造を有するとは、当該固体電解質が₀型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により₀型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質が₀型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる₀-Li₃VO₄型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。₀型構造を有する化合物(すなわち固体電解質)は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、以下の表に記載のXRDデータ(面間隔d値と対応するミラー指数)を示す。

【0151】

10

20

30

40

50

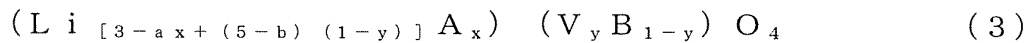
【表 3】

| $\text{Li}_x\text{CoSiO}_y$ | | |
|------------------------------|-----|---------------|
| $\gamma_0, 25^\circ\text{C}$ | | |
| $d(\text{\AA})$ | l | hkl |
| 5.4 | 60 | 110, 020 |
| 4.08 | 80 | 120 |
| 3.92 | 60 | 101 |
| 3.69 | 20 | 111, 021 |
| 3.67 | 100 | |
| 3.16 | 20 | 121 |
| 3.10 | 60 | 200, 130, 210 |
| 2.90 | 20 | 031 |
| 2.71 | 100 | 220 |
| 2.68 | 60 | 040 |
| 2.65 | 20 | 131 |
| 2.64 | 20 | |
| 2.59 | 20 | 211 |
| 2.57 | 20 | |
| 2.51 _s | 100 | 002 |

【0152】

固体電解質層において、第1固体電解質は、一般式(3)：

【化3】



で表される平均化学組成を有することがより好ましい。

【0153】

式(3)中、Aは、Na(ナトリウム)、K(カリウム)、Mg(マグネシウム)、Ca(カルシウム)、およびZn(亜鉛)からなる群から選択される1種類以上の元素である。

Bは、Zn(亜鉛)、Al(アルミニウム)、Ga(ガリウム)、Si(ケイ素)、Ge(ゲルマニウム)、Sn(錫)、P(リン)、As(ヒ素)、Ti(チタン)、Mo(モリブデン)、W(タングステン)、Fe(鉄)、Cr(クロム)、およびCo(コバルト)からなる群から選択される1種類以上の元素である。

xは、 $0 < x < 1.0$ 、特に $0 < x < 0.2$ の関係を有し、好ましくは0である。

yは、 $0 < y < 1.0$ 、特に $0.05 < y < 0.93$ の関係を有し、電極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.4 < y < 0.9$ 、より好ましくは $0.6 < y < 0.9$ の関係を有する。

aはAの平均価数であり、式(1)におけるAの平均価数と同様である。

bはBの平均価数であり、式(1)におけるBの平均価数と同様である。

【0154】

式(3)中、電極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましい実施態様においては、以下の通りである：

Aは、Alである。

Bは、Si、Ge、およびPからなる群から選択される1種類以上の元素である。

x は、 $0 < x < 0.2$ 、特に $0 < x < 0.1$ の関係を有し、好ましくは 0 である。

y は、 $0 < y < 0.9$ の関係を有し、好ましくは $0 < y < 0.8$ である。

【0155】

固体電解質層における第 1 固体電解質の平均化学組成は、固体電解質層の厚み方向における第 1 固体電解質の化学組成の平均値を意味する。第 1 固体電解質の平均化学組成は、固体電池を破断し、SEM-EDX（エネルギー分散型 X 線分光法）を用いて、固体電解質層の厚み方向全体が収まる視野にて EDX による組成分析を行うことで分析および測定可能である。

固体電解質層において LISICON 型構造の第 1 固体電解質の平均化学組成と後述のガーネット型構造の固体電解質の平均化学組成とは、上記組成分析において、それらの組成により、自動的に区別して測定され得る。例えば、SEM-EDX 分析から、第 1 固体電解質（すなわち LISICON 型構造の固体電解質）の部位は V の検出による同定により、第 2 固体電解質（例えば、ガーネット型固体電解質）の部位は La、Zr による同定により、分離することが可能である。

10

【0156】

固体電解質層の第 1 固体電解質は、所定の金属原子を含有する原料化合物を用いること以外、負極活物質と同様の方法により得ることができるし、または市販品として入手することもできる。

【0157】

固体電解質層における第 1 固体電解質の化学組成および結晶構造は通常、焼結時の元素拡散によって変化する。当該第 1 固体電解質は、負極層および正極層とともに焼結した後の固体電池において、上記した化学組成および結晶構造を有していることが好ましい。特に、第 1 固体電解質の化学組成は、負極層とともに、例えば 750℃ で 1 分間程度の高速焼結を行った場合、製造時において使用された固体電解質の化学組成がそのまま反映されるが、750℃ で 1 時間程度の長時間焼結を行った場合、負極層の負極活物質からの元素拡散が進行し、通常は V 量が増加する。

20

【0158】

固体電解質層における第 1 固体電解質の体積割合は特に限定されず、電極活物質の利用効率のさらなる向上の観点から、0%以上 80%以下であることが好ましく、0%以上 60%以下であることがより好ましく、30%以上 60%以下であることがさらに好ましい。

30

【0159】

固体電解質層における第 1 固体電解質の体積割合は、正極活物質の体積割合と同様の方法により、測定することができる。

【0160】

第 2 固体電解質はガーネット型構造を有する固体電解質である。固体電解質層が第 2 固体電解質を含むことで、固体電解質層の絶縁性を向上させることができる。これは、第 2 固体電解質は充放電中に還元されにくく、電子が注入されにくいためであると考えられる。第 1 固体電解質と第 2 固体電解質を併用した場合には、固体電解質層中での第 1 固体電解質の屈曲度が増大し、第 2 固体電解質により電子抵抗が増大する。

【0161】

40

第 2 固体電解質は、負極層に含まれることが好ましいガーネット型構造を有する固体電解質と同様であり、負極層の説明で記載したガーネット型構造を有する固体電解質と同様の範囲内から選択されてもよい。固体電解質層および負極層が共に、ガーネット型構造を有する固体電解質を含む場合、固体電解質層に含まれるガーネット型構造を有する固体電解質と、負極層に含まれるガーネット型構造を有する固体電解質とは、同じ化学組成を有していてもよいし、または相互に異なる化学組成を有していてもよい。

【0162】

固体電解質層 B として好ましい固体電解質は、前記した式 (2) 中において以下の通りの化学組成を有する固体電解質である：

A は、Ga、および Al からなる群から選択される 1 種類以上（特に 2 種類）の元素で

50

ある。

Bは、Nb、Ta、W、Mo、およびBiからなる群から選択される1種類以上の元素である。

xは、 $0 < x < 0.3$ の関係を有し、好ましくは $0 < x < 0.2$ である。

yは、 $0 < y < 1.0$ の関係、好ましくは $0 < y < 0.7$ の関係、より好ましくは $0 < y < 0.3$ の関係を有し、さらに好ましくは0である。

aはAの平均価数である。

bはBの平均価数である。

【0163】

固体電解質層における第2固体電解質の平均化学組成は、固体電解質層の厚み方向における第2固体電解質の化学組成の平均値を意味する。第2固体電解質の平均化学組成は、固体電池を破断し、SEM-EDX（エネルギー分散型X線分光法）を用いて、固体電解質層の厚み方向全体が収まる視野にてEDXによる組成分析を行うことで分析および測定可能である。

10

【0164】

固体電解質層における第2固体電解質の体積割合は特に限定されず、電極活物質の利用効率のさらなる向上の観点から、20%以上100%以下であることが好ましく、40%以上100%以下であることがより好ましく、40%以上70%以下であることがさらに好ましい。

【0165】

固体電解質層における第2固体電解質の体積割合は、正極活物質の体積割合と同様の方法により、測定することができる。

20

【0166】

酸化物ガラスセラミックス系リチウムイオン伝導体としては、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。

【0167】

ナトリウムイオンが伝導可能な固体電解質としては、例えば、ナシコン構造を有するナトリ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等が挙げられる。ナシコン構造を有するナトリウム含有リン酸化合物としては、 $Na_x M_y (PO_4)_3$ （ $1 < x < 2$ 、 $1 < y < 2$ 、Mは、Ti、Ge、Al、Gaおよび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。

30

【0168】

固体電解質層は、固体電解質に加え、例えば、焼結助剤等をさらに含んでもよい。電極活物質の利用効率のさらなる向上の観点から、負極層または固体電解質層の少なくとも一方、好ましくは、両方が焼結助剤をさらに含むことが好ましい。負極層または固体電解質層の少なくとも一方は焼結助剤をさらに含むとは、負極層または固体電解質層の一方が焼結助剤をさらに含んでもよいし、またはそれらの両方が焼結助剤をさらに含んでもよいことを意味する。

40

【0169】

固体電解質層における焼結助剤としては、負極層における焼結助剤と同様の化合物が使用可能である。

【0170】

固体電解質層における焼結助剤の体積割合は特に限定されず、電極活物質の利用効率のさらなる向上および固体電池の高エネルギー密度化のバランスの観点から、0.1%以上20%以下であることが好ましく、1%以上10%以下であることがより好ましい。

【0171】

固体電解質層の厚みは通常、 $0.1 \sim 30 \mu m$ であり、固体電解質層の薄型化の観点から、好ましくは $20 \sim 1 \mu m$ である。

50

【 0 1 7 2 】

固体電解質層の厚みは、SEM画像において任意の10箇所測定された厚みの平均値を用いている。

【 0 1 7 3 】

固体電解質層において、空隙率は特に限定されず、電極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは20%以下、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下である。

【 0 1 7 4 】

固体電解質層の空隙率は、負極層の空隙率と同様の方法により測定された値を用いている。

10

【 0 1 7 5 】

固体電解質層の化学組成は、固体電解質層中で必ずしも均質である必要はなく、例えば厚み方向で化学組成が変化していてもよい。特に、固体電解質層の第1固体電解質の平均組成が上記を満たすことで、絶縁性を向上させることができる。

【 0 1 7 6 】

[保護層]

保護層5は、図1Aの紙面上に示すように、少なくとも固体電池の上下面に形成されるものであり、好ましくは固体電池の全ての側面にも形成される。保護層5は、電気的、物理的および化学的に、固体電池（特に正極層、負極層および固体電解質層等の電池要素）を保護するためのものである。

20

【 0 1 7 7 】

保護層5は通常、絶縁性物質からなっている。絶縁性物質とは、イオン伝導性および電子伝導性を有さない物質という意味である。従って、絶縁性物質とは、イオン伝導性および電子伝導性を有さない無機物質のことである。イオン伝導性を有さない無機物質とは、イオン伝導性が $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以下である無機物質という意味である。より長期的に電池の劣化を抑制する観点から、イオン伝導性は $1 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 以下であることが好ましい。電子伝導性を有さない無機物質とは、電子伝導性が $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以下である無機物質という意味である。より長期的に電池の劣化を抑制する観点から、電子伝導性は $1 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 以下であることが好ましい。

【 0 1 7 8 】

保護層5がこのような絶縁性物質から構成されると、保護層5は優れた耐湿性、耐環境性および耐久性を有する。詳しくは、保護層5は、樹脂（例えば高分子化合物）を含む保護層と比較して、電池要素との接合強度が高い保護層とすることができる。その結果として、保護層5は、高分子化合物を含む保護層と比較して、固体電池の膨張および収縮をより十分に防止することができ、結果として電池性能の低下をより十分に抑制できる。

30

【 0 1 7 9 】

保護層5を構成する絶縁性物質としては特に限定されず、例えば、ガラスやセラミックスが挙げられる。ガラスとしては、石英ガラス(SiO_2)や、 SiO_2 と PbO 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 Bi_2O_3 、 Na_2O 、 Al_2O_3 の少なくとも1つから選ばれるものとを組み合わせた複合酸化物系ガラス等が挙げられる。セラミックスとしては、アルミナ、コーゾライト、ムライト、ステアタイト、フォルステライト等が挙げられる。保護層はこれらの物質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。保護層は、電池要素をショートさせない限り、電子伝導性を有する材料（例えば、金属）を含んでもよい。保護層が電子伝導性を有する材料を含む場合、電子伝導性材料の含有割合は、例えば1体積%以下であってもよい。保護層が電子伝導性材料（例えば、金属）を含むことにより、電池反応により発生する熱を外部に円滑に逃がすことができる。

40

【 0 1 8 0 】

保護層は上記した絶縁性物質粒子を含む焼結体により構成されていることが好ましい。保護層を構成する焼結体は、絶縁性物質粒子間に気孔を有するものの、その厚み方向（例えば、積層方向L）において、水分およびガス（二酸化炭素）の吸着、吸収および透過を

50

抑制し得る程度の緻密性を有する。

【0181】

保護層は、高分子化合物等の樹脂を含んでもよく、例えば、製造時に使用される高分子化合物および/またはその熱分解物が残留していてもよい。保護層における高分子化合物およびその熱分解物等の残留物の含有量は通常、保護層全量に対して、0.1重量%以下、特に0.01重量%以下である。なお、正極層、正極集電層、正極集電部、負極層、負極集電層、負極集電部、固体電解質層および後述の電極分離部においても、保護層においてと同様に、残留物が残留していてもよい。例えば、正極層、正極集電層、正極集電部、負極層、負極集電層、負極集電部、固体電解質層および電極分離部の各層または各部における残留物の含有量は、当該各層全量に対する値として、保護層における残留物の含有量範囲と同様の範囲内であってもよい。

10

【0182】

保護層の気孔率は例えば、0.1体積%以上20体積%以下、特に1体積%以上10体積%以下であってよい。気孔率は重量気孔率法、CTスキャンを用いた計算トモグラフィ法、液浸法などによって測定された値を用いている。

保護層の厚み方向の酸素透過性は例えば、 $10^{-1} \text{ cc/m}^2/\text{day}/\text{気圧}$ 以下、特に $10^{-3} \text{ cc/m}^2/\text{day}/\text{気圧}$ 以下であってよい。

保護層の厚み方向の H_2O 透過性は例えば、 $10^{-2} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下、特に $10^{-4} \text{ g/m}^2/\text{day}$ 以下であってよい。 H_2O 透過性はキャリアガス法、着圧法、Ca腐食法によって25で測定された値を用いている。

20

【0183】

保護層は、絶縁性物質に加え、例えば、焼結助剤等をさらに含んでもよい。保護層は、焼結助剤をさらに含むことが好ましい。保護層における焼結助剤としては、負極層における焼結助剤と同様の化合物が使用可能である。

【0184】

保護層は、電池性能の低下をより一層、抑制する観点から、最も厚い部分の厚みが $500 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、より好ましくは $100 \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $50 \mu\text{m}$ 以下、最も好ましくは $20 \mu\text{m}$ 以下である。保護層は、水分およびガス(二酸化炭素)の吸着、吸収および透過等による電池性能の低下をより一層、抑制する観点から、平均厚みが $1 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $5 \mu\text{m}$ 以上である。

30

保護層の最も厚い部分の厚みおよび平均厚みはそれぞれ、任意の100箇所における厚みについての最大厚みおよび平均厚みを用いている。

【0185】

保護層は固体電池の上下面を覆っている。保護層は、当該保護層により覆われている電池要素の上下面と、図1Aおよび図1Bに示すように直接的に接していてもよいし、または電池要素を構成する層以外の層を介して間接的に接していてもよい。保護層が電池要素の上下面と直接的に接しているとは、電池要素を構成する層以外の層が、保護層と電池要素との間に介在することなく、保護層の表面と電池要素の表面とが直接的に接しているという意味である。

【0186】

保護層は当該保護層により覆われている電池要素の上下面と焼結体同士の間をなしていることが好ましい。保護層が当該保護層により覆われている電池要素の上下面と焼結体同士の間をなしているとは、保護層が当該保護層により覆われている電池要素の上下面と焼結により接合されているという意味である。詳しくは、保護層と、当該保護層により覆われている電池要素の上下面とは、いずれも焼結体でありながら、一体的に焼結されている。例えば、保護層および電池要素は一体焼結された構成を採っていることが好ましい。なお、保護層と当該保護層により覆われている電池要素の上下面との間において厳密に全部が一体化されていなければならないというわけではなく、一部分が一体化されていなくてもよい。保護層と当該保護層により覆われている電池要素の上下面とは全体として一体化されていなければならない。

40

50

【 0 1 8 7 】

保護層により覆われている電池要素の上下面は通常、電池要素の最外層の表面である。電池要素の最外層とは、電池要素を構成する層のうち、最上位に配置される最上層と最下位に配置される最下層のことである。最外層の表面は最上層の上面および最下層の下面のことである。

【 0 1 8 8 】

[電極分離部]

本発明の固体電池は通常、電極分離部（「余白層」または「余白部」とも称される）15, 25をさらに有している。

【 0 1 8 9 】

電極分離部15（すなわち正極分離部）は、正極層1の周囲に配置されることにより、かかる正極層1を負極端子20から離間させる。電極分離部25（すなわち負極分離部）はまた、負極層2の周囲に配置されることにより、かかる負極層2を正極端子10から離間させる。

【 0 1 9 0 】

電極分離部15, 25は、例えば固体電解質、絶縁性物質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ることが好ましい。

電極分離部15, 25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。

電極分離部15, 25を構成し得る絶縁性物質は、保護層を構成し得る絶縁性物質と同様の材料が使用可能である。

【 0 1 9 1 】

電極分離部は焼結助剤をさらに含むことが好ましい。電極分離部における焼結助剤としては、負極層における焼結助剤と同様の化合物が使用可能である。

【 0 1 9 2 】

[電極端子]

本発明の固体電池は、2つの対向する側面の各々に、正極層または負極層と電氣的に接続された電極端子10, 20を有する。正極層と電氣的に接続された電極端子を正極端子と称し、負極層と電氣的に接続された電極端子を負極端子20と称する。また電極端子は端面電極とも称される部材である。本発明の固体電池は、電極端子10, 20を相互に平行に、かつ積層方向Lにも平行に有している。電極端子は、導電率が大きい導電性材料を含んで成ることが好ましい。電極端子を構成するための導電性材料の具体的な材質としては、特に限定されるわけではないが、導電性の観点から、例えば、金、銀、銅、白金、錫、パラジウム、アルミニウム、チタン、ニッケル、無酸素銅、Cu-Sn合金、Cu-Zr合金、Cu-Fe合金、Cu-Cr-Sn-Zn合金、42合金（Ni-Fe合金）、コバルト合金）からなる群から選択される少なくとも一種の導電性金属（すなわち金属または合金）を挙げることができる。

【 0 1 9 3 】

電極端子10, 20の厚みは、特に限定されず、例えば1 μ m以上1mm以下、特に10 μ m以上100 μ m以下であってもよい。

【 0 1 9 4 】

< 固体電池の製造方法 >

固体電池は、例えば、いわゆるグリーンシート法、印刷法またはこれらの方法を組み合わせさせた方法によって、製造することができる。

【 0 1 9 5 】

グリーンシート法について説明する。

まず、正極活物質に対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストをシートの上に塗布し、乾燥させることにより正極層を構成するためのグリーンシートを形成する。正極層用グリーンシートに、固体電解質、導電助剤および/または焼結助剤等を含ませてもよい。正極層の導電助剤は被覆型導電助剤を含んでもよ

10

20

30

40

50

い。

【0196】

負極活物質に対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストをシートの上に塗布し、乾燥させることにより負極層を構成するためのグリーンシートを形成する。負極層用グリーンシートに、固体電解質、導電助剤および/または焼結助剤等を含ませてもよい。負極層の導電助剤は被覆型導電助剤を含んでもよい。

【0197】

固体電解質に対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストを塗布し、乾燥させることにより、固体電解質層を構成するためのグリーンシートを作製する。固体電解質層用のグリーンシートに、焼結助剤等を含ませてもよい。

10

【0198】

絶縁性物質に対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストを塗布し、乾燥させることにより、保護層を構成するためのグリーンシートを作製する。保護層用のグリーンシートに、焼結助剤等を含ませてもよい。

【0199】

固体電解質および/または絶縁性物質に対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストを塗布し、乾燥させることにより、電極分離部を構成するためのグリーンシートを作製する。電極分離部用のグリーンシートに、焼結助剤等を含ませてもよい。

【0200】

導電性材料に対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、電極端子用ペーストを調製する。

20

【0201】

次に、上記の方法で得られたグリーンシートを適宜積層することにより積層体を作製する。作製した積層体をプレスしてもよい。好ましいプレス方法としては、静水圧プレス法等が挙げられる。

その後、積層体における所定の配置に電極端子用ペーストを塗布し、例えば600～800で焼結することにより固体電池を得ることができる。

【0202】

印刷法について説明する。

印刷法は、以下の事項以外、グリーンシート法と同様である。

・溶剤および樹脂の配合量がインクとしての使用に適した配合量とすること以外、グリーンシートを得るための各層のペーストの組成と同様の組成を有する各層のインクを調製する。

・各層のインクを用いて印刷および積層し、積層体を作製する。

30

【0203】

以下、本発明について、具体的な実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【実施例】

40

【0204】

[材料の製造]

以下の(1)～(3)において、正極層および負極層の製造に使用される正極活物質、負極活物質、固体電解質および焼結助剤ならびに固体電解質層の製造に使用される第1および第2固体電解質および焼結助剤を、後述する組成を有するように、製造した。

【0205】

(1) ガーネット型固体電解質粉末(負極層の固体電解質粉末および固体電解質層の固体電解質粉末)の製造

実施例および比較例で使用のガーネット型固体電解質粉末を以下の通り製造した。

原料には水酸化リチウム一水和物 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、水酸化ランタン $\text{La}(\text{OH})_3$ 、

50

酸化ジルコニウム ZrO_2 、酸化ガリウム Ga_2O_3 、酸化アルミニウム Al_2O_3 、酸化ニオブ Nb_2O_5 、酸化タンタル Ta_2O_5 、酸化モリブデン MoO_3 を用いた。

各原料を、化学組成が所定の化学組成となるように秤量し、水を添加し、100mlのポリエチレン製ポリポットに封入してポット架上で150rpm、16時間回転し、原料を混合した。また、Li源である水酸化リチウム一水和物 $LiOH \cdot H_2O$ は焼結時のLi欠損を考慮し、狙い組成に対し、3wt%過剰で仕込んだ。

得られたスラリーを蒸発および乾燥させた後、900 で5時間仮焼することで目的相を得た。

得られた仮焼粉にトルエン - アセトンの混合溶媒を添加し、遊星ボールミルにて6時間粉碎した。

この粉碎粉を乾燥し、固体電解質粉末とした。上記粉末はICP測定によって、組成ずれがないことを確認した。

【0206】

(2) 正極活物質粉末、負極活物質粉末およびLISICON型固体電解質粉末(固体電解質層の第1固体電解質粉末)の製造

実施例および比較例で使用の正極活物質粉末、負極活物質粉末および第1固体電解質粉末を以下の通り製造した。

原料には水酸化リチウム一水和物 ($LiOH \cdot H_2O$)、五酸化バナジウム (V_2O_5)、ケイ素 (Si) を用いた。

各原料を、化学組成が所定の化学組成となるように適宜秤量し、水を添加し、100mlのポリエチレン製ポリポットに封入してポット架上で150rpm、16時間回転し、原料を混合した。

得られたスラリーを蒸発および乾燥させた後、空気中にて800 で5時間仮焼を行った。

得られた仮焼粉に、アルコールを添加し、再度100mlのポリエチレン製ポリポットに封入してポット架上で150rpm、16時間回転し、粉碎を行った。

粉碎粉を再度、900 にて5時間本焼を行った。

その後、得られた本焼粉にトルエン - アセトンの混合溶媒を添加し、遊星ボールミルにて6時間粉碎し、乾燥させたものを、負極活物質粉末および第1固体電解質粉末とした。上記粉末はICP測定によって、組成ずれがないことを確認した。

【0207】

(3) 焼結助剤粉末の製造

実施例および比較例で使用の焼結助剤粉末を以下の通り製造した。

原料には水酸化リチウム一水和物 ($LiOH \cdot H_2O$)、酸化ホウ素 (B_2O_3)、酸化アルミニウム (Al_2O_3) を用いた。

各原料を、化学組成が所定の化学組成となるように適宜秤量し、乳鉢にてよく混合した後、650 で5時間仮焼を行った。

その後、仮焼粉を再度乳鉢でよく粉碎、混合した後、680 で40時間本焼を行った。

得られた本焼粉にトルエン - アセトンの混合溶媒を添加し、遊星ボールミルにて6時間粉碎し、乾燥させたものを焼結助剤粉末とした。上記粉末はICP測定によって、組成ずれがないことを確認した。

【0208】

(4) 導電助剤の製造

・導電助剤A1(未被覆Ag粉)

導電助剤A1として、球状Ag粉(平均一次粒径0.8μm、昭栄化学社製)を用いた。

【0209】

・導電助剤B1~B5(粒状層被覆Ag粉)

導電助剤への被覆材料の担持手法としては、粉バレルスパッタを用いた。ターゲットとして所定の被覆材料 (Li_2ZrO_3) を用いて、コア材料としての導電助剤粒子A1に被覆を行った。また、スパッタ時間を変化させることで、被覆材料の粒径(厚み)および

10

20

30

40

50

被覆量を変化させた導電助剤粒子を得た。コア材料と被覆材料との比率およびスパッタ時間は、各実施例で得られる電極層が所定の被覆材料/A g 粒子の面積比率を有するように調整した。なお、スパッタレートを低下させることで膜状の被覆材料を得ることができる。

【0210】

・導電助剤C1(粒状層被覆Ag粉)

球状Ag粉(平均一次粒径2 μ m、昭栄化学社製)を、ビーズミル処理をすることにより、アスペクト(a/b)比4.5およびb値0.9 μ mの扁平状Ag粉を得た。

コア材料として扁平状Ag粉を用いたこと以外、導電助剤B1と同様の方法により、扁平状Ag粉の表面に粒状Li₂ZrO₃層を被覆した粒状層被覆Ag粉を得た。コア材料と被覆材料との比率およびスパッタ時間は、各実施例で得られる電極層が所定の被覆材料/A g 粒子の面積比率を有するように調整した。

10

【0211】

・導電助剤D1(粒状層被覆Ag粉)

被覆材料(ターゲット)としてLi₂SiO₃を用いたこと以外、導電助剤B1と同様の方法により、球状Ag粉の表面に粒状Li₂SiO₃層を被覆した粒状層被覆Ag粉を得た。コア材料と被覆材料との比率およびスパッタ時間は、各実施例で得られる電極層が所定の被覆材料/A g 粒子の面積比率および所定の被覆材料の平均厚みを有するように調整した。

【0212】

・導電助剤E1(粒状層被覆Ag粉)

被覆材料(ターゲット)としてLi₂TiO₃を用いたこと以外、導電助剤B1と同様の方法により、球状Ag粉の表面に粒状Li₂TiO₃層を被覆した粒状層被覆Ag粉を得た。コア材料と被覆材料との比率およびスパッタ時間は、各実施例で得られる電極層が所定の被覆材料/A g 粒子の面積比率および所定の被覆材料の平均厚みを有するように調整した。

20

【0213】

・導電助剤F1(粒状層被覆Ag粉)

被覆材料(ターゲット)としてCuOを用いたこと以外、導電助剤B1と同様の方法により、球状Ag粉の表面に粒状CuO層を被覆した粒状層被覆Ag粉を得た。コア材料と被覆材料との比率およびスパッタ時間は、各実施例で得られる電極層が所定の被覆材料/A g 粒子の面積比率および所定の被覆材料の平均厚みを有するように調整した。

30

【0214】

・導電助剤G1(粒状層被覆Cu粉)

コア材料として球状Cu粉を用いたこと以外、導電助剤B1と同様の方法により、球状Cu粉の表面に粒状Li₂ZrO₃層を被覆した粒状層被覆Cu粉を得た。コア材料と被覆材料との比率およびスパッタ時間は、各実施例で得られる電極層が所定の被覆材料/Cu粒子の面積比率および所定の被覆材料の平均厚みを有するように調整した。

【0215】

・導電助剤H1(粒状層被覆Ag粉)

被覆材料(ターゲット)としてSi₃N₄を用いたこと以外、導電助剤B1と同様の方法により、球状Ag粉の表面に粒状ZrN層を被覆した粒状層被覆Ag粉を得た。コア材料と被覆材料との比率およびスパッタ時間は、各実施例で得られる電極層が所定の被覆材料/A g 粒子の面積比率および所定の被覆材料の平均厚みを有するように調整した。

40

【0216】

・導電助剤J1(粒状層被覆Ag粉)

被覆材料(ターゲット)としてWCを用いたこと以外、導電助剤B1と同様の方法により、球状Ag粉の表面に粒状WC層を被覆した粒状層被覆Ag粉を得た。コア材料と被覆材料との比率およびスパッタ時間は、各実施例で得られる電極層が所定の被覆材料/A g 粒子の面積比率および所定の被覆材料の平均厚みを有するように調整した。

【0217】

50

・導電助剤 K 1 ~ K 2 (膜状層被覆 A g 粉)

スパッタレートを低減したこと以外、導電助剤 B 1 と同様の方法により、球状 A g 粉の表面に膜状 Li_2ZrO_3 層を被覆した膜状層被覆 A g 粉を得た。コア材料と被覆材料との比率およびスパッタ時間は、各実施例で得られる電極層が所定の被覆材料 / A g 粒子の面積比率および所定の被覆材料の平均厚みを有するように調整した。

【 0 2 1 8 】

・導電助剤 L 1 (膜状層被覆 A g 粉)

被覆材料 (ターゲット) として P d を用いたこと以外、導電助剤 K 1 と同様の方法により、球状 A g 粉の表面に膜状 P d 層を被覆した膜状層被覆 A g 粉を得た。コア材料と被覆材料との比率およびスパッタ時間は、各実施例で得られる電極層が所定の被覆材料 / A g 粒子の面積比率および所定の被覆材料の平均厚みを有するように調整した。

10

【 0 2 1 9 】

・導電助剤 M 1 (膜状層被覆 A g 粉)

被覆材料 (ターゲット) として W を用いたこと以外、導電助剤 K 1 と同様の方法により、球状 A g 粉の表面に膜状 W 層を被覆した膜状層被覆 A g 粉を得た。コア材料と被覆材料との比率およびスパッタ時間は、各実施例で得られる電極層が所定の被覆材料 / A g 粒子の面積比率および所定の被覆材料の平均厚みを有するように調整した。

【 0 2 2 0 】

[実施例 1]

(固体電池の製造)

20

図 4 A に示す固体電池 (単極評価用固体電池) を以下の方法により製造した。

【 0 2 2 1 】

・負極層用グリーンシート

負極活物質として Li_3VO_4 ($\text{I I} - \text{Li}_3\text{VO}_4$ 型)、固体電解質粉末として $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_{12}$ (ガーネット型)、導電助剤 B 2 (すなわち粒状層被覆 A g 粉)、焼結助剤として Li_3BO_3 を秤量し、ブチラル樹脂、アルコール、バインダと混練することで、負極層用スラリーを作製した。負極活物質、固体電解質、導電助剤、焼結助剤の体積比率は $(60 - x) : 35 : x : 5$ とした ($10 < x < 25$)。実施例 1 では、 $x = 20$ とした。

負極層用スラリーを、ドクターブレード法を用いて P E T フィルム上にシート成形し、乾燥および剥離して、負極層用グリーンシートを得た。

30

【 0 2 2 2 】

・固体電解質層用グリーンシート

第 1 固体電解質として $\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$ (I I 型)、第 2 固体電解質として $(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (ガーネット型) および焼結助剤として Li_3BO_3 を秤量し、ブチラル樹脂、アルコール、バインダと混練することで、固体電解質層用スラリーを作製した。第 1 固体電解質、第 2 固体電解質、および焼結助剤粉末の体積比率は $47.5 : 47.5 : 5$ とした。

固体電解質層用スラリーを、ドクターブレード法を用いて P E T フィルム上にシート成形し、乾燥および剥離して、固体電解質層用シートを得た。

40

【 0 2 2 3 】

次に、負極層用グリーンシートおよび固体電解質層用グリーンシートを相互に積層し、圧着することで積層体を得た。

積層体を $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ の上面視寸法の正方形形状 (平面視形状) に切断した。その後、図 4 A に示すように、負極層用グリーンシートにおける固体電解質層用グリーンシートとは反対側の面に、負極集電層 2 1 のための A g ペースト塗布層を形成した。得られた積層体を 2 枚の多孔性のセッターで挟持し、 400°C でバインダを除去した後、 750°C にて焼結を行った。なお、焼結は、被覆材料の酸化反応を抑制するため、 N_2 / H_2 混合雰囲気にて行った。

その後、固体電解質層の負極層とは反対側の面に対極兼参照極として L i 金属 5 0 を張

50

り付け、60、200 MPaの条件でWIP(Warm Isostatic Pressing)処理を施すことで、固体電池を製造した。その後、固体電池を2032型のコインセルで封止して評価を行った。

走査型電子顕微鏡を用いて、固体電解質層3、負極層2および負極集電層21の厚みを確認したところ、それぞれ100 μm、15 μmおよび5 μmであった。固体電解質層、負極層の空隙率は10%以下であり、十分に焼結が進行していることを確認した。

このような固体電池は、主面集電構造を有し、図4Aに示すように、電極層から矢印方向で集電を行うようになっている。図4Aの固体電池において、負極層2における電子拡散経路は15 μmであった。

また、焼結後の上面視寸法(X, Y方向の寸法)を測定したところ、8 mm × 8 mmであった。本実施例の固体電池は焼結過程を経ることで空隙の減少に伴って収縮した。

【0224】

(測定および評価)

・導電助剤(コア材料)の面積割合

固体電池の積層構造(断面構造)を示すSEM画像(写真)を画像解析ソフト「A像君」(旭化成エンジニアリング社製)により撮影した。SEM画像を撮影する固体電池の断面は、正極層(本実施例では対極兼参照極)、固体電解質層および負極層等の積層方向Lに平行で、かつ正極端子および負極端子に垂直な断面であって、平面視における固体電池の重心を通る断面である。平面視における固体電池の重心とは、等質の材料(例えば、紙)を当該固体電池(平面視)の輪郭で切り取り、均衡をとって点で支えたときの当該点である。SEM画像の負極層中で確認された導電助剤の面積割合を求めた。当該面積割合は、任意の10箇所において測定された値の平均値であり、各視野の全面積に対する導電助剤(コア材料)の面積の割合である。

【0225】

・被覆材料/コア材料(Ag粒子またはCu粒子)の面積比率

導電助剤の面積割合の測定方法で撮影されたTEM画像の負極層中で確認された被覆材料およびコア材料の面積に基づいて、それらの面積割合を求めた。詳しくは、被覆材料/コア材料の面積比率は、任意の10箇所において測定された値の平均値であって、負極層における導電助剤としてのコア材料(Ag粒子またはCu粒子)に対する面積割合として求めた。

【0226】

・被覆材料の平均厚み

導電助剤の面積割合の測定方法で撮影されたTEM画像の負極層中で確認された被覆材料の厚みの平均値を求めた。詳しくは、被覆材料の厚みは、任意の100箇所において測定された値の平均値として求めた。

【0227】

・負極活物質の利用率

固体電池について、定電流充放電試験によって、0.05 Cに相当する電流密度にて電圧範囲0.2 V ~ 3.0 V(vs. Li/Li+)で電気量を測定して可逆容量を算出した。

定電流充放電試験から得られた初期可逆電気量を負極活物質重量で除算することで、初期可逆容量を算出した。また、負極活物質中のV(バナジウム)が2電子反応進行した際の容量を理論容量とし、上記初期可逆容量を理論容量で除算することで利用率Rを算出した。

- ; 90% R 100% (最良) ;
- ; 80% R < 90% (良) ;
- ; 70% R < 80% (可) (実用上問題なし) ;
- × ; R < 70% (不可) (実用上問題あり)。

【0228】

[実施例2 ~ 3]

被覆導電助剤の含有量を変化させたこと以外、実施例1と同様の方法により、固体電池

の製造、測定および評価を行った。

【0229】

[比較例1~2]

被覆導電助剤の代わりに導電助剤A1(未被覆導電助剤、球状Ag粉、平均一次粒径0.8μm、昭栄化学社製)を用いたこと、および導電助剤A1の含有量を変化させたこと以外、実施例1と同様の方法により、固体電池の製造、測定および評価を行った。

【0230】

【表4】

| | 焼結前 | | 焼結後 | | | | | 判定 |
|------|--|------------------------|------------------------------------|-------------------|---------------|------------|---|----|
| | 使用された導電助剤種 (コア材料(Mp)/被覆材料(Mp)) | 導電助剤(コア材料)の面積割合(%) (1) | 導電助剤(コア材料形状:平均短辺長(μm)/被覆材料(被覆層形態)) | 被覆材料/コア材料の面積比率(%) | 被覆材料の平均厚み(nm) | 活物質の利用率(%) | | |
| 比較例1 | 導電助剤A1 (Ag (球状) (962)/-) | 25 | Ag(球状:3.5)/- | - | - | 62 | × | |
| 比較例2 | 導電助剤A1 (Ag (球状) (962)/-) | 20 | Ag(球状:3.1)/- | - | - | 33 | × | |
| 実施例1 | 導電助剤B2 (Ag (球状) (962)/Li2ZrO3(粒状)(1690)) | 25 | Ag(球状:1.5)/Li2ZrO3(粒状) | 1.2 | 15 | 95 | ◎ | |
| 実施例2 | 導電助剤B2 (Ag (球状) (962)/Li2ZrO3(粒状)(1690)) | 20 | Ag(球状:1.2)/Li2ZrO3(粒状) | 1.2 | 15 | 84 | ○ | |
| 実施例3 | 導電助剤B2 (Ag (球状) (962)/Li2ZrO3(粒状)(1690)) | 17 | Ag(球状:*)/Li2ZrO3(粒状) | 1.2 | 15 | 70 | △ | |

Mp:融点(°C)、(1)負極層に対する面積割合、*:測定しなかった。

【0231】

比較例1~2は、未被覆導電助剤を用い、かつ、当該未被覆導電助剤の含有量を変化さ

10

20

30

40

50

せて作製した固体電池に関する。

比較例 1 ~ 2 から、未被覆導電助剤を含有し、その含有量が低減することで、活物質の利用率が著しく低下することがわかった。これは、焼成時に未被覆導電助剤が合一化および玉化することで、導電パスが途切れて、電子が供給されず、充放電に寄与しない活物質が存在するためであると考えられる。

【 0 2 3 2 】

実施例 1 ~ 3 は、高融点材料被覆を行った導電助剤を用い、かつ、当該導電助剤の含有量を変化させて作製した固体電池に関する。

実施例 1 ~ 3 から、導電助剤として高融点材料を被覆した被覆型導電助剤を含有することで、導電助剤の含有量が低減しても、可逆容量が高い水準で維持できることがわかった。これは、被覆型導電助剤を用いることで、焼結時の合一化および玉化が抑制できることから、未被覆導電助剤に比べて、同じ含有量でも、負極層中の導電パスがつながりやすくなるためであると考えられる。

またコア材料としての導電助剤の面積割合が低下すると、可逆容量の低下が見られた。このことより、被覆型導電助剤を含有している場合でも、より高い利用率が実現できる、好ましい含有量範囲が存在することがわかった。

【 0 2 3 3 】

比較例 2 で得られた固体電池において、コア材料（導電助剤）の平均アスペクト比（ a/b ）は 1 . 1 であり、平均短辺長 b は 3 . 1 μm であった。

実施例 2 で得られた固体電池において、コア材料（導電助剤）の平均アスペクト比（ a/b ）は 1 . 8 であり、平均短辺長 b は 1 . 2 μm であった。

比較例 2 と実施例 2 の比較から、被覆型導電助剤を用いることよって、コア材料の平均アスペクト比が増大すること、および平均短辺長が低減することがわかる。これは、被覆型導電助剤を用いることで、焼結時のコア粒子の一体化および玉化が抑制されたことに由来していると考えられる。このように焼結時のコア粒子の一体化・および玉化が抑制されることで、電極層中の導電助剤の連結性の向上、および活物質との接触面積の向上がなされ、利用率が向上したと考えられる。

【 0 2 3 4 】

[実施例 4 ~ 7]

被覆導電助剤の種類および含有量を変更したこと以外、実施例 1 と同様の方法により、固体電池の製造、測定および評価を行った。

【 0 2 3 5 】

10

20

30

40

50

【表 5】

| | 焼結前 | | 焼結後 | | | | | 判定 |
|-------|--|---------------------------|---|----------------------|-----------------|--------------|---|----|
| | 使用された導電助剤種 (コア材料 (Mp)/被覆材料 (Mp)) | 導電助剤 (コア材料) の面積割合 (%) (1) | 導電助剤 (コア材料) 形状:平均短辺長(μm) /被覆材料 (被覆層形態) | 被覆材料 /コア材料 の面積比率 (%) | 被覆材料 の平均厚み (nm) | 活物質 の利用率 (%) | | |
| 実施例 4 | 導電助剤 B1 (Ag (球状) (962)/ Li2ZrO3(粒状)(1690)) | 25 | Ag(球状:2.3)/Li2ZrO3(粒状) | 0.3 | 9 | 72 | △ | |
| 実施例 1 | 導電助剤 B2 (Ag (球状) (962)/ Li2ZrO3(粒状)(1690)) | 25 | Ag(球状: 1.5)/Li2ZrO3(粒状) | 1.2 | 15 | 95 | ◎ | |
| 実施例 5 | 導電助剤 B3 (Ag (球状) (962)/ Li2ZrO3(粒状)(1690)) | 25 | Ag(球状: *)/Li2ZrO3(粒状) | 2.8 | 28 | 94 | ◎ | |
| 実施例 6 | 導電助剤 B4 (Ag (球状) (962)/ Li2ZrO3(粒状)(1690)) | 25 | Ag(球状: *)/Li2ZrO3(粒状) | 5.2 | 39 | 87 | ○ | |
| 実施例 7 | 導電助剤 B5 (Ag (球状) (962)/ Li2ZrO3(粒状)(1690)) | 25 | Ag(球状: 1.1)/Li2ZrO3(粒状) | 10.1 | 52 | 75 | △ | |

Mp:融点 (°C)、(1) 負極層に対する面積割合、* : 測定しなかった。

【 0 2 3 6 】

実施例 4 ~ 7 は、高融点材料の被覆量を変化させて作製した固体電池に関する。

実施例 4 ~ 7 から、被覆材料/コア材料 (導電助剤) の面積比率 (%) が 0 . 8 % 以上 8 % 以下 (特に 0 . 8 % 以上 4 % 以下) の時に利用率がより高くなり、より好ましいことがわかった。

これは以下の現象によるものと考えられる :

- ・被覆型導電助剤の含有量が少ないときは、焼成時の合一化および玉化の抑制の効果が弱くなる ;
- ・当該含有量が多くなりすぎると、合一化および玉化の抑制効果は発現するものの、活物

10

20

30

40

50

質と導電助剤間の電荷移動を被覆粒子が阻害する。

【 0 2 3 7 】

[実施例 8 ~ 1 0]

被覆導電助剤の種類および含有量を変更したこと以外、実施例 1 と同様の方法により、
 固体電池の製造、測定および評価を行った

実施例 1 0 で得られた固体電池において、コア材料 (導電助剤) の平均アスペクト比 (a / b) は 4 . 3 であり、平均短辺長 b は 1 . 2 μm であった。

【 0 2 3 8 】

【 表 6 】

| | 焼結前 | | 焼結後 | | | | 判定 |
|--------|---|------------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------|--------------------|----|
| | 使用された導電助剤 種 (コア材料 (Mp)/被覆材料 (Mp)) | 導電助剤 (コア材料) の面積割合 (%) (1) | 導電助剤 (コア材料形状:平均短辺長 (μm)) /被覆材料 (被覆層形態) | 被覆材料 /コア材料 の面積比率 (%) | 被覆材料 の平均厚み (nm) | 活物質 の利用率 (%) | |
| 実施例 2 | 導電助剤 B2 (Ag (球状) (962)/ Li2ZrO3(粒状)(1690)) | 20 | Ag(球状: 1.2)/Li2ZrO3(粒状) | 1.2 | 15 | 84 | ○ |
| 実施例 8 | 導電助剤 K1 (Ag (球状) (962)/ Li2ZrO3(膜状) (1690)) | 20 | Ag(球状: *)/Li2ZrO3(膜状) | 3.5 | 15 | 88 | ○ |
| 実施例 9 | 導電助剤 K2 (Ag (球状) (962)/ Li2ZrO3(膜状) (1690)) | 20 | Ag(球状: 0.9)/Li2ZrO3(膜状) | 2.0 | 9 | 92 | ◎ |
| 実施例 10 | 導電助剤 C1 (Ag (扁平状) (962)/ Li2ZrO3(粒状)(1690)) | 20 | Ag(扁平状:1.2)/Li2ZrO3(粒状) | 1.2 | 15 | 95 | ◎ |

Mp:融点 (°C)、(1) 負極層に対する面積割合、* : 測定しなかった。

【 0 2 3 9 】

10

20

30

40

50

実施例 2, 8 ~ 10 は、コア材料（導電助剤）の形状ならびに被覆材料の形態および平均厚みを変化させて作製した固体電池に関する。

実施例 8, 9 から、被覆材料が膜状の形態であっても、高い効果が得られることがわかった。被覆材料が膜状の形態をとる場合、被覆材料の厚みが小さくなることで、活物質の利用率が向上し、好ましいことがわかった。

実施例 2, 10 の比較から、導電助剤の形状が扁平状のものを用いることで、活物質の利用率が向上し、好ましいことがわかった。これは、球状に比べて、扁平状の形状をとる方が、導電パスをより形成しやすくなるためだと考えられる。

【0240】

[実施例 11 ~ 18]

被覆導電助剤の種類および含有量を変更したこと以外、実施例 1 と同様の方法により、固体電池の製造、測定および評価を行った。

実施例 13 のみにおいて、焼結は大気中にて行った。

【0241】

[実施例 19]

負極集電層を形成しなかったこと、および負極層を当該負極層の端面で負極集電部と接触しつつ、該負極集電部を介して負極端子と電氣的に接続される端面集電構造としたこと以外、実施例 1 と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

得られた固体電池は、図 4 B に示すような断面構造を有していた。

詳しくは、図 4 B に示すように、負極層用グリーンシートにおける端面に、負極集電部 210 のための Ag ペースト塗布層を形成したこと以外、図 4 A の固体電池の製造方法と同様の方法により、図 4 B の固体電池を製造した。

このような固体電池は、端面集電構造を有し、図 4 B に示すように、電極層から矢印方向で集電を行うようになっている。図 4 B の固体電池において、負極層 2 における電子拡散経路は 15 μm であった。

また、焼結後の上面視寸法（X, Y 方向の寸法）を測定したところ、8 mm \times 8 mm であった。本実施例の固体電池は焼結過程を経ることで空隙の減少に伴って収縮した。

【0242】

10

20

30

40

50

【表 7】

| | 焼結前 | | 焼結後 | | | | | 判定 |
|---------------------|--|------------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------|--------------------|---|----|
| | 使用された導電助剤 種 (コア材料 (Mp)/被覆材料 (Mp)) | 導電助剤 (コア材料) の面積割合 (%) (1) | 導電助剤 (コア材料形状 :平均短辺長(μm)) /被覆材料 (被覆層形態) | 被覆材料 /コア材料 の面積比率 (%) | 被覆材料 の平均厚み (nm) | 活物質 の利用率 (%) | | |
| 実施例 11 | 導電助剤 D1 (Ag (球状) (962)/Li ₂ SiO ₃ (粒状)(1205)) | 25 | Ag(球状: *)/Li ₂ SiO ₃ (粒状) | 1.2 | 18 | 83 | ○ | |
| 実施例 1 | 導電助剤 B2 (Ag (球状) (962)/Li ₂ ZrO ₃ (粒状)(1690)) | 25 | Ag(球状: 1.5)/Li ₂ ZrO ₃ (粒状) | 1.2 | 15 | 95 | ◎ | |
| 実施例 12 | 導電助剤 E1 (Ag (球状) (962)/Li ₂ TiO ₃ (粒状)(1530)) | 25 | Ag(球状: 1.8)/Li ₂ TiO ₃ (粒状) | 1.2 | 12 | 86 | ○ | |
| 実施例 13 | 導電助剤 F1 (Ag (球状) (962)/CuO (粒状)(1201)) | 25 | Ag(球状: *)/CuO(粒状) | 1.2 | 11 | 92 | ◎ | |
| 実施例 14 | 導電助剤 L1 (Ag (球状) (962)/Pd (膜状) (1555)) | 25 | Ag(球状: *)/Pd(膜状) | 2.6 | 9 | 79 | △ | |
| 実施例 15 | 導電助剤 G1 (Cu (球状) (1085)/Li ₂ ZrO ₃ (粒状)(1690)) | 25 | Cu(球状: 1.2)/Li ₂ ZrO ₃ (粒状) | 1.5 | 12 | 96 | ◎ | |
| 実施例 16 | 導電助剤 M1 (Ag (球状) (962)/W(膜状) (3422)) | 25 | Ag(球状: 2.4)/W(膜状) | 2.5 | 11 | 78 | △ | |
| 実施例 17 | 導電助剤 H1 (Ag (球状) (962)/Si ₃ N ₄ (粒状)(2980)) | 25 | Ag(球状: 2.7)/Si ₃ N ₄ (粒状) | 1.5 | 12 | 71 | △ | |
| 実施例 18 | 導電助剤 J1 (Ag (球状) (962)/WC (粒状)(2870)) | 25 | Ag(球状: *)/WC(粒状) | 2.4 | 12 | 75 | △ | |
| 実施例 19 ^② | 導電助剤 B2 (Ag (球状) (962)/Li ₂ ZrO ₃ (粒状)(1690)) | 25 | Ag(球状: 1.5)/Li ₂ ZrO ₃ (粒状) | 1.2 | 15 | 90 | ◎ | |

Mp:融点 (°C)、(1) 負極層に対する面積割合、(2) 端面集電構造、* :測定しなかった。

【 0 2 4 3 】

実施例 1 1 ~ 1 8 は、導電助剤 (コア材料) および被覆材料の組成を変更して作製した固体電池に関する。

表 7 から、被覆材料の組成を種々変化させても高い利用率が得られることがわかった。

実施例 1 4 および 1 6 ~ 1 8 から、被覆材料に金属材料、金属窒化物、金属炭化物を用いても効果が得られることがわかったが、被覆材料に酸化物を用いた方が高い利用率が得られることがわかった。これは、被覆材料に酸化物を用いた方が活物質 / 導電助剤間の濡れ性を高める効果が高いためだと考えられる。

実施例 2、1 1 ~ 1 5 の比較から、活物質中に含まれる V と置換し難い元素である、Z

10

20

30

40

50

r、Cu、Pbを含む被覆材料を用いることで、特に高い効果が得られることがわかった。

実施例15から、導電助剤として、Cuを用いた場合でも、Ag同様、被覆材料を用いることで、高い利用率が得られることが分かった。

【0244】

[実施例20および比較例3]

被覆導電助剤の種類および含有量を変更したこと、および負極活物質として $\text{Li}_{1.1}\text{V}_{0.9}\text{O}_2$ を用いたこと以外、実施例1と同様の方法により、固体電池の製造、測定および評価を行った。

【0245】

【表8】

| | 焼結前 | | 焼結後 | | | | | | |
|-------|--|------------|---------------------------|--|-----------------------|-----------------|--------------|----|---------|
| | 使用された導電助剤種 (コア材料 (Mp)/被覆材料 (Mp)) | 活物質のLi/V比率 | 導電助剤 (コア材料) の面積割合 (%) (1) | 導電助剤 (コア材料) 形状: 平均短辺長 (μm) / 被覆材料 (被覆層形態) | 被覆材料 / コア材料 の面積比率 (%) | 被覆材料 の平均厚み (nm) | 活物質 の利用率 (%) | 判定 | 上昇率 (%) |
| 比較例1 | 導電助剤 A1 (Ag (球状) (962)/-)) | 3 | 25 | Ag (球状: 3.5) / - | - | - | 62 | x | - |
| 実施例1 | 導電助剤 B2 (Ag (球状) (962) / Li ₂ ZrO ₃ (粒状) (1690)) | 3 | 25 | Ag (球状: 1.5) / Li ₂ ZrO ₃ (粒状) | 1.2 | 15 | 95 | ◎ | 53 |
| 比較例3 | 導電助剤 A1 (Ag (球状) (962)/-)) | 1.2 | 25 | Ag (球状: 2.0) / - | - | - | 65 | x | - |
| 実施例20 | 導電助剤 B2 (Ag (球状) (962) / Li ₂ ZrO ₃ (粒状) (1690)) | 1.2 | 25 | Ag (球状: 1.5) / Li ₂ ZrO ₃ (粒状) | 1.2 | 15 | 72 | △ | 11 |

Mp:融点 (°C)、(1) 負極層に対する面積割合、*: 測定しなかった。

10

20

30

40

50

【 0 2 4 6 】

実施例 2 0 および比較例 3 は、電極活物質の組成を変化させた固体電池に関する。

表 8 から、L i / V 比率が 1 . 2 の活物質を用いた場合に比べて、L i / V 比率が 3 の活物質を用いた場合は特に高融点材料の被覆による効果が得られることが分かった。これは、L i / V 比率が 3 の活物質は特に金属導電助剤と濡れ性が低く、合一化および玉化が進行しやすい性質があり、酸化物被覆による玉化抑制の効果が得られやすいためだと考えられる。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 2 4 7 】

本発明の一実施形態に係る固体電池は、電池使用また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、本発明の一実施形態に係る固体電池は、エレクトロニクス実装分野で用いることができる。本発明の一実施形態に係る固体電池はまた、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、スマートウォッチ、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、ウェアラブルデバイス、R F I D 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、I o T 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 】

【 0 2 4 8 】

- 2 0 0 : 被覆型導電助剤
- 2 0 1 : 導電助剤（コア材料）
- 2 0 2 : 被覆材料

10

20

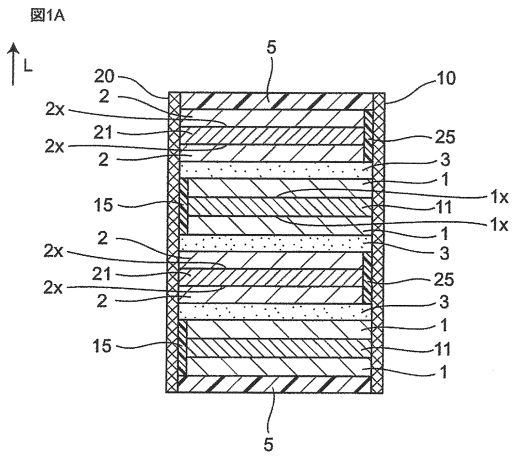
30

40

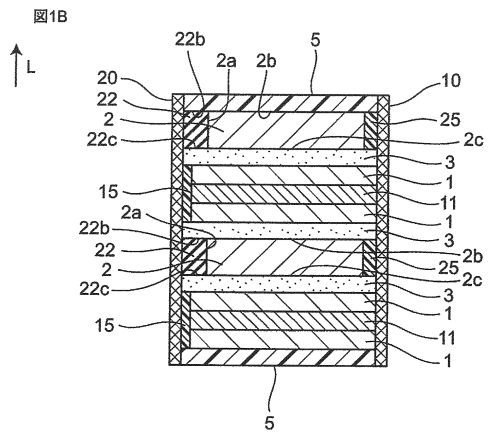
50

【図面】

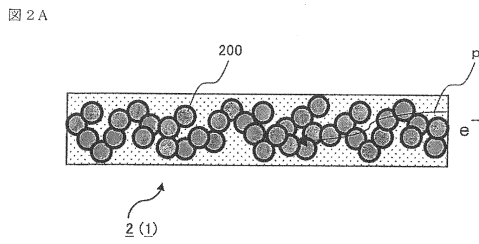
【図 1 A】



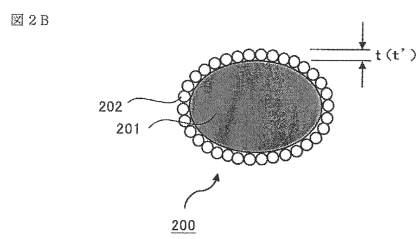
【図 1 B】



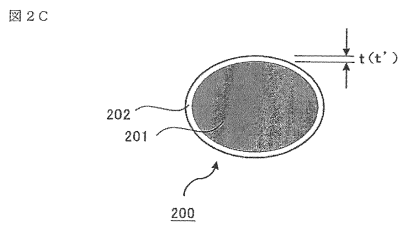
【図 2 A】



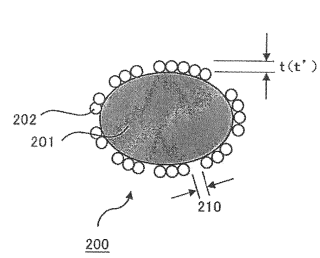
【図 2 B】



【図 2 C】



【図 2 D】



10

20

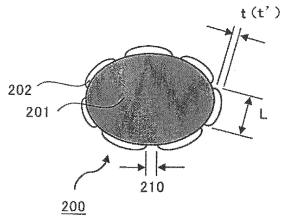
30

40

50

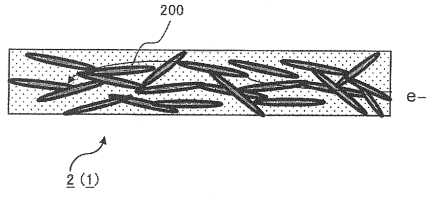
【 図 2 E 】

図 2 E



【 図 3 A 】

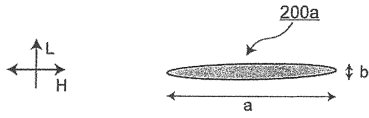
図 3 A



10

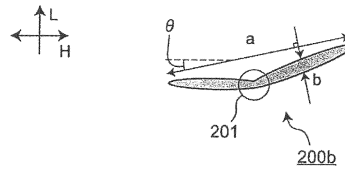
【 図 3 B 】

図 3 B



【 図 3 C 】

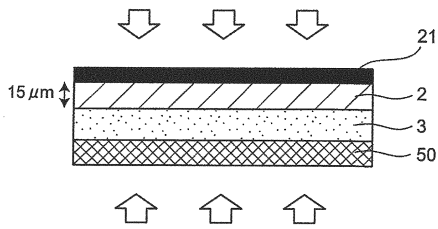
図 3 C



20

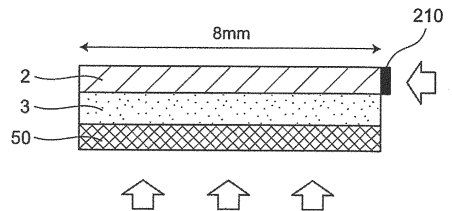
【 図 4 A 】

図 4 A



【 図 4 B 】

図 4 B



30

40

50


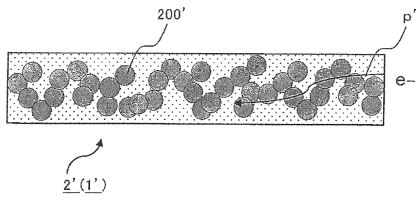
【 5 A】

図 5A




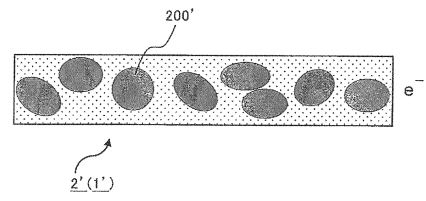
【 5 B】

図 5B



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

H 0 1 M 10/0525(2010.01)

F I

H 0 1 M 10/0525

(56)参考文献

国際公開第 2 0 1 3 / 1 2 1 6 4 2 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 9 / 0 4 4 9 0 2 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 9 / 0 9 3 4 0 3 (W O , A 1)

特開 2 0 2 0 - 0 9 5 9 3 4 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 6 2

H 0 1 M 4 / 1 3

H 0 1 M 4 / 4 8 5

H 0 1 M 1 0 / 0 5 6 2

H 0 1 M 1 0 / 0 5 8 5

H 0 1 M 1 0 / 0 5 2 5