(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
2022年6月16日(16.06.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/124348 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/045188

(22) 国際出願日： 2021年12月8日(08.12.2021)

(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 2020-205168 2020年12月10日(10.12.2020) JP

(71) 出願人: 株式会社村田製作所 (**MURATA MANUFACTURING CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 高野 良平 (**TAKANO, Ryohei**); 〒6178555 京都府長岡京市東神足１丁目１０番１号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (**YAMAO, Norihito** et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町８番１号梅田阪急ビルオフィスタワー 青山特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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, IT, 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, 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.

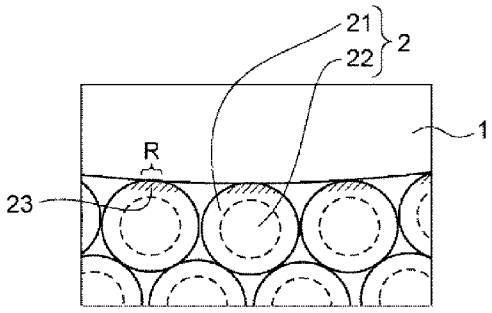
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, 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)）

(54) **Title:** SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称： 固体電池

図1



(57) **Abstract:** The present invention provides a solid-state battery with which a decrease in the ionic conductance of a garnet-type oxide can be further sufficiently suppressed while further sufficiently suppressing side reactions during the firing of a positive electrode active material and the garnet-type oxide. The present invention pertains to a solid-state battery comprising a positive electrode layer, a negative electrode layer, and a solid electrolyte layer disposed between the positive electrode layer and the negative electrode layer, wherein the positive electrode layer contains a positive electrode active material 1 and an oxide 2 having a garnet-type crystal structure, and the concentration of Li in a portion 23 of the oxide 2 in the vicinity of the interface with the positive electrode active material 1 is lower than the concentration of Li in the inside 22 of a particle of the oxide.

WO 2022/124348 A1

[続葉有]

(57) 要約：本発明は、正極活物質とガーネット型酸化物との焼成時における副反応をより十分に抑制しつつ、ガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下をより十分に抑制することができる固体電池を提供する。本発明は、正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層との間に配置された固体電解質層と、を備える固体電池であって、前記正極層は正極活物質１およびガーネット型結晶構造を有する酸化物２を含み、前記酸化物２における前記正極活物質１との界面近傍部２３のＬｉ濃度が、前記酸化物の粒子内部２２のＬｉ濃度に比べて低い、固体電池に関する。

明　細　書

発明の名称 ： 固体電池

技術分野

[0001] 本発明は固体電池に関する。

背景技術

[0002] 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としては、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（いわゆる「固体電池」）の開発が進められている。

[0003] 固体電池は、正極層、負極層および正極層と負極層との間に積層されている固体電解質層を含む。正極層としては、正極活物質およびガーネット型酸化物を含む正極層が知られており、例えば、非特許文献１では、Ｓｒ，Ｎｂが粒界付近に濃化したガーネット型酸化物が存在することが開示されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：S. Ohta et.al., Frontiers in Energy Research (2016) 4, 30（豊田中研）

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の発明者は、上記のような従来の正極層を用いた固体電池において、以下の問題が生じることを見出した。詳しくは、焼成時において正極活物質とガーネット型酸化物との間で副反応が起こったり、かつ／または、ガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下が生じたりする、という問題があった。

[0006] より詳しくは、ガーネット型酸化物が、Ｌｉ量が相対的に多い化学組成を

有するとき、焼成時に正極活物質中にＬｉが過剰に導入（または拡散）され、正極活物質の特性が低下した。そこで、Ｌｉ量が相対的に少ないガーネット型酸化物を用いることで、焼成時に正極活物質中にＬｉが導入（または拡散）されにくくなり、正極活物質の特性低下を抑制することができた。しかしながら、ガーネット型酸化物中のＬｉ量が減少することで、イオン伝導度の低下を引き起こし、固体電池の抵抗増大につながった。このような問題は、正極活物質として、層状岩塩型構造を有する正極活物質を用いた場合に、特に顕著であった。なお、正極活物質とガーネット型酸化物との焼成時の副反応を十分に抑制できないと、例えば、固体電池における正極活物質の初回利用率が低下した。また、ガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下を十分に抑制できないと、例えば、固体電池における正極活物質の１Ｃ放電時利用率が低下した。

[0007] 本発明は、正極活物質とガーネット型酸化物との焼成時における副反応をより十分に抑制しつつ、ガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下をより十分に抑制することができる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

[0008] 本発明は、

正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層との間に配置された固体電解質層と、

を備える固体電池であって、

前記正極層は正極活物質およびガーネット型結晶構造を有する酸化物を含み、

前記酸化物における前記正極活物質との界面近傍部のＬｉ濃度が、前記酸化物の粒子内部のＬｉ濃度に比べて低い、固体電池

に関する。

発明の効果

[0009] 本発明の固体電池は、正極活物質とガーネット型酸化物との焼成時における副反応をより十分に抑制しつつ、ガーネット型酸化物のイオン伝導度の低

下をより十分に抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明に係る固体電池の正極層における正極活物質とガーネット型酸化物との関係の一実施態様を示す模式的断面図を示す。

[図2]本発明に係る固体電池の正極層における正極活物質とガーネット型酸化物との関係の別の一実施態様を示す模式的断面図を示す。

[図3]本発明に係る固体電池の正極層における正極活物質とガーネット型酸化物との関係のまた別の一実施態様を示す模式的断面図を示す。

発明を実施するための形態

[0011] ［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な、いわゆる「二次電池」、および放電のみが可能な「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。

[0012] 本発明の固体電池は、正極層、負極層および固体電解質層を含み、通常は、正極層と負極層との間に固体電解質層が配置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おり、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。本発明の固体電池は、正極層と固体電解質層とが焼結体同士の一体焼結をなしつつ、かつ負極層と固体電解質層とが焼結体同士の一体焼結をなしているという意味で、「焼結型固体電池」または「共焼結型固体電池」と称され得る。

[0013] （正極層）

本発明の固体電池において正極層は正極活物質およびガーネット型結晶構造を有する酸化物（本明細書中、ガーネット型酸化物ということがある）を含む。正極層は、正極活物質粒子およびガーネット型酸化物粒子を含む焼結体の形態を有していてもよい。正極層はイオン（特にリチウムイオン）を吸蔵放出可能な層となっていることが好ましい。

[0014] 正極活物質は、特に限定されず、リチウムイオン電池および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。正極活物質として、例えば、層状岩塩型構造を有するリチウム遷移金属複合酸化物粒子（以下、「層状岩塩型正極活物質」ということがある）、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、オリビ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。正極活物質は層状岩塩型正極活物質を含むことが好ましい。正極活物質が層状岩塩型正極活物質を含む場合、当該正極活物質とガーネット型酸化物との焼成時における副反応とガーネット型酸化物のイオン伝導度低下の両方を十分に抑制することはより困難であったが、このような層状岩塩型正極活物質を含んでも、当該両方をより十分に抑制することができるためである。

[0015] 層状岩塩型正極活物質はリチウム遷移金属複合酸化物である。正極活物質が層状岩塩型構造を有するとは、当該リチウム遷移金属複合酸化物（特にその粒子）が層状岩塩型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、電池の分野の当業者により層状岩塩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、正極活物質が層状岩塩型構造を有するとは、当該リチウム遷移金属複合酸化物（特にその粒子）は、Ｘ線回折図形をリート

ベルト解析等により解析することで、層状岩塩型の結晶構造を持つと同定されることを指す。リチウム遷移金属複合酸化物は、リチウムと１種類または２種類以上の遷移金属元素とを構成元素として含む酸化物の総称である。

[0016] リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、$Li_xM1_yO_2$、$Li_xM1_yM2_zO_2$で表される化合物などである。ただし、Ｍ１は、１種類または２種類以上の遷移金属元素であり、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくはコバルトを含み、より好ましくはコバルトを単独で含む。Ｍ２はアルミニウム、マグネシウム、ホウ素、亜鉛、スズ、カルシウム、ストロンチウム、ビスマス、ナトリウム、カリウム、ケイ素およびリンなどである。ｘ、ｙおよびｚのそれぞれの値は、任意である。

[0017] 具体的には、リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、$LiCoO_2$（すなわちコバルト酸リチウム）、$Li(Co_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.1})O_2$、$LiNiO_2$、$LiVO_2$、$LiCrO_2$、$LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$などである。

[0018] 層状岩塩型正極活物質は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、コバルト酸リチウムであることが好ましい。

[0019] 正極層が層状岩塩型正極活物質を含む場合、正極層における層状岩塩型正極活物質の含有量は通常、正極層の全体に対して、２０体積％以上、特に２０体積％以上１００体積％以下であり、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点、好ましくは４０体積％以上８０体積％以下であり、より好ましくは４５体積％以上７０体積％以下である。正極層は２種以上の層状岩塩型正極活物質を含んでもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0020] 正極層が層状岩塩型正極活物質を含む場合、正極層は層状岩塩型正極活物質以外の正極活物質を含んでもよい。層状岩塩型正極活物質以外の正極活物質の含有量は通常、正極層の全体に対して、１０体積％以下であり、焼成時

における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点、好ましくは５体積％以下であり、より好ましくは０体積％である。

[0021] 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、$Li_3V_2(PO_4)_3$等が挙げられる。

[0022] 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、$Li_3Fe_2(PO_4)_3$、$LiMnPO_4$等が挙げられる。

[0023] 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、$LiMn_2O_4$，$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$、$Li_4Ti_5O_{12}$等が挙げられる。

[0024] 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。

[0025] 正極活物質は、例えば、以下の方法により製造することができるし、または市販品として入手することもできる。正極活物質を製造する場合、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。次いで、スラリーを乾燥させ、７００℃以上１０００℃以下で１時間以上３０時間以下仮焼し、粉砕して、正極活物質を得ることができる。

[0026] 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ことがある。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てもよい。

[0027] 正極活物質の平均粒径は、特に限定されず、例えば、１００ｎｍ以上１０μｍ以下であってもよく、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは５００ｎｍ以上８μｍ以下、より好ましくは１μｍ以上６μｍ以下である。正極活物質の平均粒径は通常、後述するガーネット型酸化物の平均粒径よりも大きい。

[0028] 正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。

[0029] [数1]

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

[0030] なお、正極層における正極活物質の平均粒径は、上記した化学組成の測定時において、組成により正極活物質を特定して、測定してもよい。

[0031] 正極層における正極活物質の平均粒径は通常、固体電池の製造過程における焼結により変化することがある。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、上記した平均粒径を有していてもよい。

[0032] ガーネット型酸化物はガーネット型結晶構造を有する酸化物（特に金属酸化物）である。酸化物がガーネット型結晶構造を有するとは、当該酸化物が単に「ガーネット型の結晶構造」を有することだけでなく、「ガーネット型類似の結晶構造」を有することも包含して意味するものとする。詳しくは、当該酸化物は、Ｘ線回折において、固体電池の分野の当業者によりガーネット型またはガーネット型類似の結晶構造と認識され得る結晶構造を有する。より詳しくは、当該酸化物は、Ｘ線回折において、いわゆるガーネット型の結晶構造（回折パターン：ＩＣＤＤ　Ｃａｒｄ　Ｎｏ．０１－０８０－６１４２）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してもよいし、またはガーネット型類似の結晶構造として、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とは、組成の差異に起因して入射角度（すなわちピーク位置または回折角度）および強度比（すなわちピーク強度または回折強度比）が異なる１つ以上の主要なピークを示してもよい。ガーネット型類似の結晶構造の代表的な回折パターンとして、例えば、ＩＣＤＤ　Ｃａｒｄ　Ｎｏ．００－０４５－０１０９等が挙げられる。

[0033] 本発明において、ガーネット型酸化物は、正極活物質との界面近傍部と粒子内部との間で、所定のＬｉ濃度勾配を有する。詳しくはガーネット型酸化

物における正極活物質との界面近傍部のＬｉ濃度が、当該ガーネット型酸化物の粒子内部のＬｉ濃度に比べて低い。ガーネット型酸化物において、正極活物質との界面近傍部のＬｉ濃度を、粒子内部のＬｉ濃度よりも低くすることで、正極活物質との副反応（すなわち、正極活物質へのＬｉの導入または拡散）を抑制しつつ、ガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下を最小限に抑制することができる。それらの結果、固体電池における正極活物質の利用率を向上させつつ、ガーネット型酸化物のイオン伝導性により十分に優れた低抵抗な固体電池の製造が実現可能となる。

[0034] 正極層において、正極活物質とガーネット型酸化物（特にその少なくとも一部）とは通常、直接的に接触して配置されていてもよいし、または界面相を介して間接的に接触して配置されていてもよい。

例えば図１に示すように、正極活物質粒子１は隣接するガーネット型酸化物粒子２との間で、空隙を有しながら、より少ない接触面積で相互に接触して配置されていてもよい。このときガーネット型酸化物粒子同士もまた、図１に示すように、それらの間で、空隙を有しながら、より少ない接触面積で相互に接触して配置されていてもよい。図１は、本発明に係る固体電池の正極層における正極活物質とガーネット型酸化物との関係の一実施態様を示す模式的断面図を示す。

また例えば図２に示すように、熱処理（例えば焼結）が進んで、正極活物質粒子１は隣接するガーネット型酸化物粒子２との間で、より少ない空隙を有しながら、より大きな接触面積で相互に接触して配置されていてもよい。このときガーネット型酸化物粒子同士もまた、図２に示すように、それらの間で、より少ない空隙を有しながら、より大きな接触面積で相互に接触して配置されていてもよい。図２は、本発明に係る固体電池の正極層における正極活物質とガーネット型酸化物との関係の別の一実施態様を示す模式的断面図を示す。

また例えば図３に示すように、熱処理（例えば焼結）がより進んで、正極活物質粒子１は隣接するガーネット型酸化物（またはその粒子）２との間で

、空隙を有することなく、より一層大きな接触面積で相互に接触して配置されていてもよい。このときガーネット型酸化物粒子同士もまた、図３に示すように、それらの間で、空隙を有することなく、より一層大きな接触面積で相互に接触して配置されていてもよい。図３は、本発明に係る固体電池の正極層における正極活物質とガーネット型酸化物との関係のまた別の一実施態様を示す模式的断面図を示す。

また例えば、正極活物質粒子１は、隣接するガーネット型酸化物（またはその粒子）２との間で、図１～図３に示す形態を複合的に有しながら、接触して配置されていてもよい。

[0035] ガーネット型酸化物粒子は通常、本発明の固体電池の断面視（特にＴＥＭ、ＳＴＥＭ写真による断面視）において、図１に示すように、その周縁領域２１とその内部領域２２とに区別され、熱処理（例えば焼結）が進むに従って、図２～図３に示すように、周縁領域２１が連結されて、複数のガーネット型酸化物粒子間で共有されてもよい。周縁領域２１と内部領域２２とは通常、例えば走査透過電子顕微鏡（ＳＴＥＭ）－暗視野（ＤＦ）像による断面視において、化学組成の差異により、コントラスト（すなわち明度または濃淡）の差が生じることで、区別され得る。本明細書中、断面図または断面視は、あらゆる方向で固体電池（特にその正極層）を切断したときの断面図または断面視であってもよく、例えば、正極層をその主面に対して垂直方向で切断したときの断面図または断面視であってもよい。

[0036] ガーネット型酸化物粒子における界面近傍部は、詳しくは、断面視において、ガーネット型酸化物２における正極活物質１との界面Ｒからの距離（すなわち界面Ｒからガーネット型酸化物２に向かっての距離）が５０ｎｍ以内である領域のことであり、例えば、図１～図３において、符号「２３」で表される斜線領域に対応する。界面近傍部２３は通常、ガーネット型酸化物の周縁領域２１内に配置されている。粒子内部２２は、断面視において、周縁領域２１により包囲される内側領域である。本発明の固体電池においては、正極層において、ガーネット型酸化物２におけるこのような正極活物質１と

の界面近傍部２３のＬｉ濃度が、当該ガーネット型酸化物の粒子内部２２のＬｉ濃度に比べて低くなっている。正極活物質とガーネット型酸化物とが界面相を介して間接的に接触している場合、界面Ｒは、界面相とガーネット型酸化物との界面のことである。

[0037] 本発明においては、正極層の任意の２つの方向での切断断面（ＴＥＭ断面視）の各々において任意の５個の正極活物質粒子１に着目する（合計１０個の正極活物質粒子）。次いで、各正極活物質粒子１について、隣接するガーネット型酸化物２の界面近傍部２３における任意の１０箇所でのＬｉ濃度を求め、合計１０個の正極活物質粒子に関する、界面近傍部２３の平均Ｌｉ濃度を求める。さらに、各正極活物質粒子１について、隣接するガーネット型酸化物２の粒子内部２２における任意の１０箇所でのＬｉ濃度を求め、合計１０個の正極活物質粒子に関する、粒子内部２２の平均Ｌｉ濃度を求める。それらの結果、界面近傍部２３の平均Ｌｉ濃度が粒子内部２２の平均Ｌｉ濃度に比べて低くなっている。

[0038] 本明細書中、界面近傍部２３および粒子内部２２のＬｉ濃度は、ＴＥＭ－ＥＥＬＳ（電子エネルギー損失分光法）を用いて直接測定してもよい。また、ＴＥＭ－ＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）を用いて、Ｌｉ以外の元素のモル比率を分析した後、下記式（Ｉ）から、Ｌｉ量を算出してもよい。平均Ｌｉ濃度はそれぞれの部位において、所定の数のポイントを点分析し、それらの平均値を求めることにより得ることができる。

[0039] 本発明の固体電池における正極層のガーネット型酸化物のＬｉ濃度勾配について、以下、ガーネット型酸化物が特定の化学組成を有する好ましい実施態様を例に挙げて詳しく説明する。

[0040] ガーネット型酸化物は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、下記一般式（Ｉ）で表される化学組成を有することが好ましい。詳しくは、ガーネット型酸化物の界面近傍部２３および粒子内部２２は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、それぞれ独立

して、下記一般式（Ｉ）で表される化学組成を有することが好ましい。より詳しくは、ガーネット型酸化物粒子の各々は上記したように周縁領域およびその内部領域を含み、かつ、前記周縁領域に配置される正極活物質との界面近傍部および前記周縁領域により包囲される粒子内部は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、それぞれ独立して、下記一般式（Ｉ）で表される化学組成を有することが好ましい。

[0041] [化1]

$$(Li_{\alpha-p}A_x)\ (B^{I}{}_{\beta-y}B^{II}{}_{y})\ (D^{I}{}_{\gamma-z}D^{II}{}_{z})\ O_{\omega} \qquad (I)$$

[0042] 式（Ｉ）中、Ａは、ガーネット型酸化物のＬｉサイトに固溶可能な１種以上の元素である。Ａは、詳しくは、Ｍｇ（マグネシウム），Ａｌ（アルミニウム），Ｇａ（ガリウム），Ｓｃ（スカンジウム）およびＦｅ（鉄）からなる群（以下、「群ａ」ということがある）から選択される１種以上の元素である。

Ｂ'は、酸素と８配位をとることが可能な第１族～第３族に属する元素のうち、３価の価数をとることができる元素からなる群から選択される１種以上の元素である。Ｂ'は、詳しくは、Ｌａ（ランタン）、Ｙ（イットリウム）、Ｐｒ（プラセオジム）、Ｎｄ（ネオジム）、Ｐｍ（プロメチウム）、Ｓｍ（サマリウム）、Ｅｕ（ユウロピウム）、Ｇｄ（ガドリニウム）、Ｔｂ（テルビウム）、Ｄｙ（ジスプロシウム）、Ｈｏ（ホルミニウム）、Ｅｒ（エルビウム）、Ｔｍ（ツリウム）、Ｙｂ（イッテルビウム）およびＬｕ（ルテチウム）からなる群（以下、「群ｂｌ」ということがある）から選択される１種以上の元素である。Ｂ'は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、好ましくはＬａ（ランタン）を含む。Ｂ'はＬａ（ランタン）を単独で含んでもよい。

Ｂ''は、酸素と８配位をとることが可能な第１族～第３族に属する元素のうち、３価以外の価数をとることができる元素からなる群から選択される１種以上の元素である。Ｂ''は、詳しくは、２価のＢ''としてのＣａ（カルシ

ウム），Ｓｒ（ストロンチウム）およびＢａ（バリウム）、ならびに４価のＢ''としてのＣｅ（セリウム）からなる群（以下、「群ｂＩＩ」ということがある）から選択される１種以上の元素である。

Ｄ'は、酸素と６配位をとることが可能な遷移元素および第１２族～第１５族に属する典型元素のうち、４価の価数をとることができる元素からなる群から選択される１種類以上の元素である。Ｄ'は、詳しくは、Ｚｒ（ジルコニウム），Ｔｉ（チタン），Ｈｆ（ハフニウム，Ｇｅ（ゲルマニウム）およびＳｎ（スズ）からなる群（以下、「群ｄＩ」ということがある）から選択される１種以上の元素である。Ｄ'は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、好ましくはＺｒ（ジルコニウム）を含む。Ｄ'はＺｒ（ジルコニウム）を単独で含んでもよい。

Ｄ''は、酸素と６配位をとることが可能な遷移元素および第１２族～第１５族に属する典型元素のうち、４価以外の価数をとることができる元素からなる群から選択される１種以上の元素である。Ｄ''は、詳しくは、３価のＤ''としてのＳｃ（スカンジウム），５価のＤ''としてのＴａ（タンタル），Ｎｂ（ニオブ）、Ｓｂ（アンチモン）およびＢｉ（ビスマス），ならびに６価のＤ''としてのＭｏ（モリブデン），Ｗ（タングステン）およびＴｅ（テルル）からなる群（以下、「群ｄＩＩ」ということがある）から選択される１種以上の元素である。Ｄ''は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、好ましくはＢｉ（ビスマス）およびＴａ（タンタル）からなる群から選択される１種以上の元素であり、より好ましくはＢｉ（ビスマス）を含む。Ｄ''がＢｉを含むことで、正極活物質との界面における焼結性が向上するため、正極活物質との接触面積を向上させやすく、さらに利用率を向上させることができる。

[0043] Ａ、Ｂ'、Ｂ''、Ｄ'およびＤ''は、界面近傍部２３においても、粒子内部２２においても、上記の通りであり、それぞれ独立して、上記の範囲内であればよい。なお、界面近傍部２３および粒子内部２２の各々において、Ａ、

Ｂ'、Ｂ''、Ｄ'、Ｄ''は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは以下の実施態様１に示す通りである。

[0044]（実施態様１）

界面近傍部２３：

Ａは、前記群ａから選択される１種以上の元素である；

Ｂ'は、前記群ｂｌから選択される１種以上の元素であり、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、好ましくはＬａ（ランタン）を含み、特にＬａ（ランタン）のみを含んでもよい；

Ｂ''は、前記群ｂｌｌから選択される１種以上の元素である；

Ｄ'は、前記群ｄｌから選択される１種以上の元素であり、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、好ましくはＺｒ（ジルコニウム）を含み、特にＺｒ（ジルコニウム）のみを含んでもよい；

Ｄ''は、前記群ｄｌｌから選択される１種以上の元素であり、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、好ましくはＢｉ（ビスマス）およびＴａ（タンタル）からなる群から選択される１種以上の元素であり、より好ましくはＢｉ（ビスマス）を含み、特にＢｉ（ビスマス）のみを含んでもよい；

[0045] 粒子内部２１：

Ａは、前記群ａから選択される１種以上の元素であり、特に、本実施態様における界面近傍部のＡと同様の元素であってもよい；

Ｂ'は、前記群ｂｌから選択される１種以上の元素であり、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、好ましくはＬａ（ランタン）を含み、特にＬａ（ランタン）のみを含んでもよい；Ｂ'は、特に、本実施態様における界面近傍部のＢ'と同様の元素であってもよい；

Ｂ'' は、前記群ｂ ｌ ｌから選択される１種以上の元素であり、特に、本実施態様における界面近傍部のＢ'' と同様の元素であってもよい；

Ｄ' は、前記群ｄ ｌから選択される１種以上の元素であり、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、好ましくはＺｒ（ジルコニウム）を含み、特にＺｒ（ジルコニウム）のみを含んでもよい；Ｄ' は、特に、本実施態様における界面近傍部のＤ' と同様の元素であってもよい；

Ｄ'' は、前記群ｄ ｌ ｌから選択される１種以上の元素であり、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、好ましくはＢｉ（ビスマス）およびＴａ（タンタル）からなる群（以下、「群ｄ ｌ ｌ’」ということがある）から選択される１種以上の元素を含み、より好ましくは上記群ｄ ｌ ｌ’から選択される１種以上の元素であり、さらに好ましくＢｉ（ビスマス）を含み、特にＢｉ（ビスマス）およびＴａ（タンタル）のみを含んでもよい。

[0046] 式（ｌ）において、ｐは計算式（ｉ）：

ｐ＝ａｘ－（３－ｂ）ｙ＋（ｄ－４）ｚ （ｉ）

で表される。

[0047] 式（ｉ）中、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ｒ＋の元素Ｘがｎ１個、価数ｓ＋の元素Ｙがｎ２個、および価数ｔ＋の元素Ｚがｎ３個で認められる場合、式：（ｎ１×ｒ＋ｎ２×ｓ＋ｎ３×ｔ）／（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ｒ＋の元素Ｘがｎ１個、価数ｓ＋の元素Ｙがｎ２個、および価数ｔ＋の元素Ｚがｎ３個で認められる場合、上記したＡの平均価数と同様の式で表される値のことである。

ｄは、Ｄ'' の平均価数である；Ｄ'' の平均価数は、Ｄ'' として、例えば、価数ｒ＋の元素Ｘがｎ１個、価数ｓ＋の元素Ｙがｎ２個、および価数ｔ＋の元素Ｚがｎ３個で認められる場合、上記したＡの平均価数と同様の式で表さ

れる値のことである。

[0048] 本発明においては、ｐを上記のように計算式（ｉ）で表した場合、ガーネット型酸化物の界面近傍部２３のｐ（以下、「ｐ１」という）が粒子内部２２のｐ（以下、「ｐ２」という）に比べて大きい。詳しくは、ガーネット型酸化物の界面近傍部２３および粒子内部２２はともに上記一般式（Ｉ）で表されるものであり、界面近傍部２３および粒子内部２２それぞれを一般式（Ｉ）で表したとき、界面近傍部のｐ１が粒子内部のｐ２に比べて大きい。このような界面近傍部２３のｐ１と粒子内部２２のｐ２との関係は、前記した界面近傍部２３のＬｉ濃度および粒子内部２２のＬｉ濃度の濃度勾配に関する関係と同じ意味内容を有している。なお、界面近傍部および粒子内部の各々において、ｐは通常、αよりも小さい値である。

[0049] 式（Ｉ）中のα、β、γ、ω、ｘ、ｙおよびｚを、界面近傍部２３と粒子内部２２とで別々に説明する。

[0050] 界面近傍部２３は通常、式（Ｉ）において以下の条件Ｋを満たし、粒子内部２２は通常、式（Ｉ）において以下の条件Ｎを満たす。

[0051] （界面近傍部：条件Ｋ）

αは、５．０≦α≦８．０を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは５．５≦α≦７．５を満たし、より好ましくは５．５≦α≦７．０、さらに好ましくは６．０≦α≦６．８、特に好ましくは６．２≦α≦６．８、最も好ましくは６．２≦α≦６．６を満たす。

βは、２．５≦β≦３．５を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは２．６≦β≦３．４を満たし、より好ましくは２．７≦β≦３．３、さらに好ましくは２．８≦β≦３．２、特に好ましくは２．９≦β≦３．１を満たし、最も好ましくは３．０である。

γは、１．５≦γ≦２．５を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは１

．６≦γ≦２．４を満たし、より好ましくは１．７≦γ≦２．３、さらに好ましくは１．８≦γ≦２．２、特に好ましくは１．９≦γ≦２．１を満たし、最も好ましくは２．０である。

ωは、１１≦ω≦１３を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは１１≦ω≦１２．５、より好ましくは１１．５≦ω≦１２．５を満たし、さらに好ましくは「１２－δ」である。δは酸素欠損量を示し、０であってもよい。δは通常、０≦δ＜１を満たしていればよい。酸素欠損量δは、最新の装置を用いても定量分析できないため、０であるものと考えられてもよい。

ｘは、０≦ｘ≦１．０を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは０≦ｘ≦０．８、より好ましくは０≦ｘ≦０．６、さらに好ましくは０≦ｘ≦０．４を満たし、特に好ましくは０≦ｘ≦０．２を満たし、最も好ましくは０である。

ｙは、βよりも小さい値であり、通常は０≦ｙ≦１．０を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは０≦ｙ≦０．８、より好ましくは０≦ｙ≦０．６、さらに好ましくは０≦ｙ≦０．４を満たし、特に好ましくは０≦ｙ≦０．２を満たし、最も好ましくは０である。

ｚは、γ以下の値であり、通常は０．４≦ｚ≦２．２を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは０．５≦ｙ≦２．１、より好ましくは０．７≦ｚ≦２．１、さらに好ましくは０．９≦ｚ≦２．１を満たし、特に好ましくは１．５≦ｚ≦２．１を満たし、最も好ましくは１．８≦ｚ≦２．０を満たす。界面近傍部におけるｚ（以下、z_1ということがある）は通常、後述する粒子内部におけるｚ（以下、z_2ということがある）よりも大きい値である。z_1およびz_2は通常、０．１≦z_1-z_2≦２．０を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から

、０．３≦z_1-z_2≦１．５、より好ましくは１．０≦z_1-z_2≦１．５を満たす。

[0052]（粒子内部：条件Ｎ）

αは、５．０≦α≦８．０を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは５．５≦α≦７．５を満たし、より好ましくは５．５≦α≦７．０、さらに好ましくは６．０≦α≦６．８、特に好ましくは６．２≦α≦６．８、最も好ましくは６．２≦α≦６．６を満たす。

βは、２．５≦β≦３．５を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは２．６≦β≦３．４を満たし、より好ましくは２．７≦β≦３．３、さらに好ましくは２．８≦β≦３．２、特に好ましくは２．９≦β≦３．１を満たし、最も好ましくは３．０である。

γは、１．５≦γ≦２．５を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは１．６≦γ≦２．４を満たし、より好ましくは１．７≦γ≦２．３、さらに好ましくは１．８≦γ≦２．２、特に好ましくは１．９≦γ≦２．１を満たし、最も好ましくは２．０である。

ωは、１１≦ω≦１３を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは１１≦ω≦１２．５、より好ましくは１１．５≦ω≦１２．５を満たし、さらに好ましくは「１２－δ」である。δは酸素欠損量を示し、０であってもよい。δは通常、０≦δ＜１を満たしていればよい。酸素欠損量δは、最新の装置を用いても定量分析できないため、０であるものと考えられてもよい。

ｘは、０≦ｘ≦１．０を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは０≦ｘ≦０．８、より好ましくは０≦ｘ≦０．６、さらに好ましくは０≦ｘ≦０．４を満たし、特に好ましくは０≦ｘ≦０．２を満たし、最も好ましくは０で

ある。

ｙは、βよりも小さい値であり、通常は０≦ｙ≦１．０を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは０≦ｙ≦０．８、より好ましくは０≦ｙ≦０．６、さらに好ましくは０≦ｙ≦０．４を満たし、特に好ましくは０≦ｙ≦０．２を満たし、最も好ましくは０である。

ｚは、γ以下の値であり、通常は０．１≦ｚ≦１．０を満たし、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは０．２≦ｙ≦０．９、より好ましくは０．３≦ｚ≦０．９、さらに好ましくは０．４≦ｚ≦０．８を満たし、特に好ましくは０．５≦ｚ≦０．７を満たし、最も好ましくは０．５５≦ｚ≦０．６５を満たす。

[0053] 本発明においては、上記したように、ガーネット型酸化物の界面近傍部２３および粒子内部２２はともに上記一般式（Ｉ）で表されるものであり、界面近傍部２３および粒子内部２２それぞれを一般式（Ｉ）で表し、ｐを上記計算式（ｉ）で表した場合、界面近傍部２３のｐ（すなわちｐ１）が粒子内部２２のｐ（すなわちｐ２）に比べて大きい。

[0054] 界面近傍部２３のｐ１および粒子内部２２のｐ２は以下の方法により得られた値を用いることができる。正極層の任意の２つの方向での切断断面（ＴＥＭ断面視）の各々において任意の５個の正極活物質粒子１に着目する（合計１０個の正極活物質粒子）。次いで、各正極活物質粒子１について、隣接するガーネット型酸化物２の界面近傍部２３における任意の１０箇所で化学組成を求め、合計１０個の正極活物質粒子に関する、界面近傍部２３の平均ｐ１値を求める。さらに、各正極活物質粒子１について、隣接するガーネット型酸化物２の粒子内部２２における任意の１０箇所で化学組成を求め、合計１０個の正極活物質粒子に関する、粒子内部２２の平均ｐ２値を求める。それらの結果、界面近傍部２３の平均ｐ１値が粒子内部２２の平均ｐ２値に比べて大きくなっていればよい。

[0055] 本発明のガーネット型酸化物における界面近傍部２３および粒子内部２２の化学組成は、ＴＥＭ－ＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）を用いて定量分析（組成分析）を行うことで測定されてもよい。界面近傍部２３および粒子内部２２の化学組成の測定方法は、特に限定されないが、例えば、ＴＥＭ－ＥＥＬＳ（透過顕微鏡－電子エネルギー損失分光法：Electron Energy-Loss Spectroscopy）測定などをおこなってもよい。

[0056] 界面近傍部２３のｐ１および粒子内部２２のｐ２は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは以下の実施態様ｅ１の関係式、より好ましくは以下の実施態様ｅ２の関係式、さらに好ましくは以下の実施態様ｅ３の関係式、特に好ましくは以下の実施態様ｅ４の関係式、十分に好ましくは以下の実施態様ｅ５の関係式、より十分に好ましくは以下の実施態様ｅ６の関係式、さらに十分に好ましくは以下の実施態様ｅ７の関係式、最も好ましくは以下の実施態様ｅ８の関係式を満たす：

[0057] 実施態様ｅ１：

０．１≦ｐ１－ｐ２。

実施態様ｅ２：

０．１≦ｐ１－ｐ２≦２．０。

実施態様ｅ３：

０．２５≦ｐ１－ｐ２≦１．８。

実施態様ｅ４：

０．２５≦ｐ１－ｐ２≦１．５。

実施態様ｅ５：

０．５≦ｐ１－ｐ２≦１．５。

実施態様ｅ６：

０．６５≦ｐ１－ｐ２≦１．５。

実施態様ｅ７：

０．７≦ｐ１－ｐ２≦１．５。

実施態様ｅ８：

１．０≦ｐ１－ｐ２≦１．５。

[0058] 界面近傍部２３のｐ１は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは以下の実施態様ｆ１の関係式、より好ましくは以下の実施態様ｆ２の関係式、さらに好ましくは以下の実施態様ｆ３の関係式、特に好ましくは以下の実施態様ｆ４の関係式、十分に好ましくは以下の実施態様ｆ５の関係式、より十分に好ましくは以下の実施態様ｆ６の関係式、最も好ましくは以下の実施態様ｆ７の関係式を満たす：

実施態様ｆ１：

０．４＜ｐ１≦２．０。

実施態様ｆ２：

０．５≦ｐ１≦２．０。

実施態様ｆ３：

０．７≦ｐ１≦２．０。

実施態様ｆ４：

１．２≦ｐ１≦２．０。

実施態様ｆ５：

１．５≦ｐ１≦２．０。

実施態様ｆ６：

１．７≦ｐ１≦２．０。

実施態様ｆ７：

１．８≦ｐ１≦２．０。

[0059] 粒子内部２２のｐ２は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは以下の実施態様ｇ１の関係式、より好ましくは以下の実施態様ｇ２の関係式、さらに好ましくは以下の実施態様ｇ３の関係式、特に好ましくは以下の実施態様ｇ４の関係式、十分に好ましくは以下の実施態様ｇ５の関係式、より十分に好ましく

は以下の実施態様ｇ６の関係式、最も好ましくは以下の実施態様ｇ７の関係式を満たす：

実施態様ｇ１：

０．１≦ｐ２≦１．５。

実施態様ｇ２：

０．１≦ｐ２≦１．２。

実施態様ｇ３：

０．１≦ｐ２≦１．０。

実施態様ｇ４：

０．３≦ｐ２≦１．０。

実施態様ｇ５：

０．３≦ｐ２≦０．７。

実施態様ｇ６：

０．５≦ｐ２≦０．７。

実施態様ｇ７：

０．５５≦ｐ２≦０．７。

[0060] ガーネット型酸化物は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、下記一般式（ＩＩ）で表される化学組成を有することが好ましい。詳しくは、ガーネット型酸化物の界面近傍部２３および粒子内部２２は、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度の低下のさらなる抑制の観点から、それぞれ独立して、下記一般式（ＩＩ）で表される化学組成を有することが好ましい。

[0061] [化2]

$$(Li_{7-p})(La_3)(Zr_{2-z}D^{II}_z)O_\omega \qquad (II)$$

[0062] 式（ＩＩ）中、Ｄ''は一般式（Ｉ）におけるＤ''と同様である。例えば、界面近傍部においても、粒子内部においても、Ｄ''は一般式（Ｉ）におけるＤ''と同様である。

式（ＩＩ）中のｚは、界面近傍部については式（Ｉ）における条件Ｋのｚ

と同様であり、粒子内部については式（ｌ）における条件Ｎのｚと同様である。

式（ｌｌ）中のωは、界面近傍部については式（ｌ）における条件Ｋのωと同様であり、粒子内部については式（ｌ）における条件Ｎのωと同様である。

式（ｌｌ）中のｐはｐ＝（ｄ－４）ｚで表される。

[0063] 一般式（ｌｌ）は、上記一般式（ｌ）に含まれる１つの実施態様である。このため、ガーネット型酸化物（特にその界面近傍部２３および粒子内部２２）が一般式（ｌｌ）で表される化学組成を有する場合、一般式（ｌｌ）から換算されるｐ１およびｐ２が上記した一般式（ｌ）におけるｐ１およびｐ２の関係式を満たせばよい。

[0064] ガーネット型酸化物の平均粒径は、特に限定されず、例えば、１０ｎｍ以上５μｍ以下であってもよく、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは５０ｎｍ以上１μｍ以下、より好ましくは１００ｎｍ以上８００ｎｍ以下である。ガーネット型酸化物の平均粒径は、前記した正極活物質の平均粒径と同様の方法により測定することができる。

[0065] ガーネット型酸化物の含有量は通常、正極層の全体に対して、１０体積％以上、特に２０体積％以上８０体積％以下であり、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点、好ましくは３０体積％以上８０体積％以下であり、より好ましくは３０体積％以上７０体積％以下である。正極層は２種以上のガーネット型酸化物を含んでもよく、その場合、それらの合計含有量が上記範囲内であればよい。

[0066] ガーネット型酸化物は、上記のように、界面近傍部２３と粒子内部２２とで、Ｌｉ濃度勾配（例えば、上記一般式（ｌ）および（ｌｌ）におけるｐ値勾配）を有するため、「Ｌｉ濃度勾配構造型ガーネット酸化物」と称することもできる。

[0067] 正極層において、ガーネット型酸化物が界面近傍部２３と粒子内部２２と

で有するＬｉ濃度勾配（例えば、上記一般式（Ｉ）および（ＩＩ）におけるｐ値勾配）は、正極層の製造に際して、予め製造されたコア－シェル構造ガーネット型酸化物を使用することにより、形成することができる。

[0068] コア－シェル構造ガーネット型酸化物は、コア部が比較的高いＬｉ濃度を有するガーネット型酸化物から構成され、シェル層が比較的低いＬｉ濃度を有するガーネット型酸化物から構成されている。このようなコア－シェル構造ガーネット型酸化物は、詳しくは、コア部を、ｐが比較的小さいガーネット型酸化物から構成させ、シェル部を、ｐが比較的大きいガーネット型酸化物から構成させることにより、製造することができる。より詳しくは、コア－シェル構造ガーネット型酸化物は、コア粒子としてのｐが比較的小さいガーネット型酸化物粒子の周囲に、シェル層としてのｐが比較的大きいガーネット型酸化物層を存在させた状態で熱処理（例えば、すくなくとも焼成）することにより得ることができる。さらに詳しくは、コア粒子を、シェル層形成用材料が溶解した溶液に混合し、溶媒を蒸発させた後、熱処理することで、コア粒子にシェル層が被覆されたガーネット型酸化物粒子を得る。さらに、前記シェル層が被覆されたガーネット型酸化物粒子を熱処理することで、コア－シェル構造ガーネット型酸化物を得ることができる。ただし、上記の製造方法はＬｉ濃度勾配を有するガーネット型酸化物が得られる一例であり、その他の製造方法で作製されてもよい。

[0069] コア粒子はｐが比較的小さいガーネット型酸化物粒子であり、例えば、上記した一般式（Ｉ）または一般式（ＩＩ）で表される粒子内部の化学組成を有するガーネット型酸化物と同様の材料が挙げられる。

[0070] コア粒子は、以下の方法により製造することができる。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。次いで、スラリーを乾燥させ、７００℃以上１０００℃以下で１時間以上３０時間以下仮焼し、粉砕して、コア粒子を得ることができる。

[0071] コア粒子の平均粒径は、ガーネット型酸化物の平均粒径が上記範囲内であ

る限り、特に限定されず、例えば、５ｎｍ以上４μｍ以下であってもよく、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは４０ｎｍ以上０．８μｍ以下、より好ましくは８０ｎｍ以上７００ｎｍ以下である。コア粒子の平均粒径は、前記した正極活物質の平均粒径と同様の方法により測定することができる。

[0072] シェル層形成用材料はシェル層としてのｐが比較的大きいガーネット型酸化物層を形成するための材料であり、例えば、ｐが比較的大きいガーネット型酸化物から構成される層を形成するための材料混合物である。当該材料混合物における混合比率は、焼結後において、シェル層が所定の化学組成を有するような比率であればよい。シェル層としてのｐが比較的大きいガーネット型酸化物として、例えば、上記した一般式（ｌ）または一般式（ｌｌ）で表される界面近傍部の化学組成を有するガーネット型酸化物と同様の材料が挙げられる。

[0073] シェル層の平均膜厚は、ガーネット型酸化物の平均粒径が上記範囲内である限り、特に限定されず、例えば、５ｎｍ以上１０μｍ以下であってもよく、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは１０ｎｍ以上２μｍ以下、より好ましくは２０ｎｍ以上１μｍ以下である。

[0074] 本明細書中、シェル層の平均膜厚はシェル層を有するコア粒子のＴＥＭ測定を行い、シェル層の膜厚を任意２０箇所測長し、平均化することで算出することができる。

[0075] スラリーにおけるシェル層形成用材料の含有量は、コア－シェル構造ガーネット型酸化物が得られる限り特に限定されず、例えば、コア粒子１００モル％に対して、１モル％以上７０モル％以下、特に１０モル％以上５０モル％以下であってもよい。

[0076] 溶媒はシェル層形成用材料を溶解できる限り特に限定されず、例えば、固体電池の分野で、正極層、負極層または固体電解質層の製造に使用され得る溶媒が使用される。溶媒としは通常、後述のバインダを使用可能な溶媒が使

用される。そのような溶媒として、例えば、２－メトキシエタノール等のアルコール等が挙げられる。

[0077] シェル層を形成するための熱処理条件は、コアーシェル構造ガーネット型酸化物が得られる限り特に限定されない。熱処理温度は、例えば、６００℃以上１１００℃以下、特に７００℃以上９５０℃以下であってもよい。熱処理時間は、例えば、１０分間以上１４４０分間以下、特に６０分間以上６００分間以下であってもよい。

[0078] 正極層はガーネット型酸化物以外の金属酸化物（例えば、いわゆる固体電解質）（以下、他の金属酸化物という）を含んでもよく、その場合、他の金属酸化物の含有量は通常、正極層の全体に対して、１０体積％以下であり、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点、好ましくは５体積％以下であり、より好ましくは０体積％である。

[0079] 正極層は焼結助剤および／または導電助剤等をさらに含んでいてもよい。

[0080] 焼結助剤は、固体電池の分野で知られているあらゆる焼結助剤が使用可能である。そのような焼結助剤の組成は、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。そのような焼結助剤の具体例として、例えば、$Li_4B_2O_5$、Li_3BO_3、$(Li_{2.7}Al_{0.3})BO_3$、$Li_{2.8}(B_{0.8}C_{0.2})O_3$、$LiBO_2$が挙げられる。

[0081] 焼結助剤の含有量は特に限定されず、正極層の全体に対して、例えば、０．１体積％以上２０体積％以下であることが好ましく、１体積％以上１０体積％以下であることがより好ましい。

[0082] 導電助剤は、固体電池の分野で知られている導電助剤が使用可能である。好ましく用いられる導電助剤としては、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）、ＶＧＣＦ（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。炭素材料の形状に関しては、特に限定されず、球形、板状、繊維状など、どのような形状のものを使用してもよい。

[0083] 導電助剤の含有量は特に限定されず、正極層の全体に対して、例えば、５０体積％以下（特に０体積％以上５０体積％以下）であることが好ましく、４０体積％以下（特に０体積％以上４０体積％以下）であることがより好ましい。

[0084] 正極層の厚みは通常、０．１～３０μｍであり、例えば、好ましくは１～２０μｍである。正極層の厚みは、ＳＥＭ画像において任意の１０箇所で測定された厚みの平均値を用いている。

[0085] 正極層において、空隙率は特に限定されず、好ましくは２０体積％以下、より好ましくは１５体積％以下、さらに好ましくは１０体積％以下である。

[0086] 正極層の空隙率は、ＦＩＢ断面加工後のＳＥＭ画像から測定された値を用いている。

[0087] 正極層は「正極活物質層」と呼ばれ得る層である。正極層はいわゆる正極集電体または正極集電層を有していてもよい。

[0088] （負極層）

本発明の固体電池において負極層は特に限定されない。負極層は通常、負極活物質を含む。負極層はイオン（特にリチウムイオン）を吸蔵放出可能な層となっていることが好ましい。

[0089] 負極活物質は、特に限定されず、固体電池の分野で知られている負極活物質が使用可能である。負極活物質として、例えば、黒鉛などの炭素材料、黒鉛－リチウム化合物、リチウム金属、リチウム合金粒子、ナシコン型構造を有するリン酸化合物、スピネル型構造を有するＬｉ含有酸化物、β_{II}－Li_3VO_4型構造、γ_{II}－Li_3VO_4型構造を有する酸化物等が挙げられる。負極活物質は、リチウム金属、β_{II}－Li_3VO_4型構造、γ_{II}－Li_3VO_4型構造を有するＬｉ含有酸化物を用いることが好ましい。

[0090] 負極層において酸化物がβ_{II}－Li_3VO_4型構造を有するとは、当該酸化

物（特にその粒子）がβ_{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β_{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、負極層において酸化物がβ_{II}－Li_3VO_4型構造を有するとは、当該酸化物（特にその粒子）は、Ｘ線回折において、いわゆるβ_{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。好ましく用いられるβ_{II}－Li_3VO_4型構造を有するＬｉ含有酸化物としては、Li_3VO_4が挙げられる。

[0091] 負極層において酸化物がγ_{II}－Li_3VO_4型構造を有するとは、当該酸化物（特にその粒子）がγ_{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γ_{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、負極層において酸化物がγ_{II}－Li_3VO_4型構造を有するとは、当該酸化物（特にその粒子）は、Ｘ線回折において、いわゆるγ_{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（x軸）において示すことを意味する。好ましく用いられるγ_{II}－Li_3VO_4型構造を有するＬｉ含有酸化物としては、$Li_{3.2}V_{0.8}Si_{0.2}O_4$が挙げられる。

[0092] 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。

[0093] 負極活物質は、例えば、正極活物質と同様の方法により製造することができるし、または市販品として入手することもできる。

[0094] 負極層における負極活物質の化学組成および結晶構造は通常、固体電池の製造過程における焼結時の元素拡散によって変化することがある。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てもよい。

[0095] 負極層における負極活物質の含有量は特に限定されず、例えば、負極層全体に対して、５０％以上（特に５０％９９％以下）であることが好ましく、７０％以上９５％以下であることがより好ましく、８０％以上９０％以下であることがさらに好ましい。

[0096] 負極層は、いわゆる固体電解質、焼結助剤および／または導電助剤等をさらに含んでいてもよい。

[0097] 負極層に含まれてもよい固体電解質としては、特に限定されず、例えば、後述の固体電解質層を構成する固体電解質として例示されている固体電解質が挙げられる。

[0098] 負極層が固体電解質を含む場合、固体電解質の含有量は通常、固体電解質層全体に対して、２０体積％以上６０体積％以下、特に３０体積％以上４５体積％以下であってもよい。

[0099] 負極層における焼結助剤としては、正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。

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

[0100] 負極層の厚みは通常、０．１～３０μｍであり、好ましくは１～２０μｍである。負極層の厚みは、ＳＥＭ画像において任意の１０箇所で測定された厚みの平均値を用いている。

[0101] 負極層において、空隙率は特に限定されず、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。

[0102] 負極層の空隙率は、正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。

[0103] 負極層は「負極活物質層」と呼ばれ得る層である。負極層はいわゆる負極集電体または負極集電層を有していてもよい。

[0104] （固体電解質層）

本発明の固体電池において固体電解質層は固体電解質を含む。

[0105] 固体電解質層に含まれる固体電解質は、特に限定されず、固体電池の分野

で固体電解質層に含まれるあらゆる固体電解質であってもよい。そのような固体電解質としては、例えば、酸化物系であってよく、例示すると、正極層に含まれるガーネット型酸化物（特にコアーシェル構造ガーネット型酸化物）、Li_2ZrO_3および$\gamma-Li_3VO_4$構造を有する固体電解質、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種以上の材料が挙げられる。正極層と固体電解質層との境界における焼成時の副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点、から、固体電解質層は正極層に含まれるガーネット型酸化物（特にコアーシェル構造ガーネット型酸化物）を含むことが好ましい。

[0106] $\gamma-Li_3VO_4$構造を有する固体電解質としては、下記一般式（ＩＩＩ）で表される平均化学組成を有する固体電解質が挙げられる。

[0107] [化3]

$$(Li_{[3-ax+(5-c)(1-y)]}A_x)(B_yD_{1-y})O_4 \qquad (III)$$

[0108] 式（ＩＩＩ）中、Ａは、Ｎａ，Ｋ，Ｍｇ，Ｃａ，Ａｌ，Ｇａ，Ｚｎ，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。

Ｂは、Ｖ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。

Ｄは、Ｚｎ，Ａｌ，Ｇａ，Ｓｉ，Ｇｅ，Ｓｎ，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。

ｘは、０≦ｘ≦１．０、特に０≦ｘ≦０．２を満たす。

ｙは、０≦ｙ≦１．０、特に０．２０≦ｙ≦０．５０を満たす。

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、（ｎ１×ａ＋ｎ２×ｂ＋ｎ３×ｃ）／（ｎ１＋ｎ２＋ｎ３）で表される値のことである。

ｃはＤの平均価数である。Ｄの平均価数は、Ｄ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、上記したＡの平均価数と同様の値のことである。

[0109] $\gamma-Li_3VO_4$構造を有する固体電解質の具体例として、例えば、$Li_{3.2}$

（$V_{0.8}Si_{0.2}$）O_4、$Li_{3.5}$（$V_{0.5}Ge_{0.5}$）O_4、$Li_{3.4}$（$P_{0.6}Si_{0.4}$）O_4、$Li_{3.5}$（$P_{0.5}Ge_{0.5}$）O_4等が挙げられる。

[0110] 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。

[0111] 固体電解質層における固体電解質の含有量は、特に限定されず、例えば、固体電解質層全体に対して、１０体積％以上１００体積％以下であることが好ましく、２０体積％以上１００体積％以下であることがより好ましく、３０体積％以上１００体積％以下であることがさらに好ましい。

[0112] 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いてもよい。

固体電解質層における焼結助剤としては、正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。

[0113] 固体電解質層における焼結助剤の含有量は特に限定されず、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、０体積％以上２０体積％以下であることが好ましく、１体積％以上１０体積％以下であることがより好ましい。

[0114] 固体電解質層の厚みは通常、０．１～３０μｍであり、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは１～２０μｍである。固体電解質層の厚みは、ＳＥＭ画像において任意の１０箇所で測定された厚みの平均値を用いている。

[0115] 固体電解質層において、空隙率は特に限定されず、焼成時における副反応およびガーネット型酸化物のイオン伝導度低下のさらなる抑制の観点から、好ましくは２０体積％以下、より好ましくは１５体積％以下、さらに好ましくは１０体積％以下である。

[0116] 固体電解質層の空隙率は、正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。

[0117] ［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た方法によって、製造することができる。

[0118] 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、コアーシェル構造ガーネット型酸化物、溶剤、バインダ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第１のグリーンシートを形成する。第１のグリーンシートに、他のいわゆる固体電解質、導電助剤および／または焼結助剤等を含ませてもよい。

[0119] 負極活物質に対して、溶剤、バインダ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第２のグリーンシートを形成する。第２のグリーンシートに、いわゆる固体電解質、導電助剤および／または焼結助剤等を含ませてもよい。

[0120] 固体電解質に対して、溶剤、バインダ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第３のグリーンシートを作製する。第３のグリーンシートに、焼結助剤等を含ませてもよい。

[0121] 第１～第３グリーンシートを作製するための溶剤は特に限定されず、例えば、固体電池の分野で、正極層、負極層または固体電解質層の製造に使用され得る溶剤が使用される。溶剤としは通常、後述のバインダを使用可能な溶剤が使用される。そのような溶剤として、例えば、２－プロパノール等のアルコール等が挙げられる。

[0122] 第１～第３グリーンシートを作製するためのバインダは特に限定されず、例えば、固体電池の分野で、正極層、負極層または固体電解質層の製造に使用され得るバインダが使用される。そのようなバインダとして、例えば、ブチラール樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

[0123] 次に、第１～第３の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、積層体を、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。

[0124] 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。

[0125] 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

[0126] ＜実施例１～７＞

［コアーシェル構造ガーネット型酸化物の製造］

（コア粒子の製造）

コア粒子として、ガーネット型酸化物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・H_2O、水酸化ランタンＬａ（ＯＨ）$_3$、酸化ジルコニウムＺｒO_2、酸化タンタルTa_2O_5、酸化ビスマスBi_2O_3を用いた。

各原料を、表１に示す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・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時間粉砕した。

この粉砕粉を乾燥し、ガーネット型酸化物粉末とした。上記粉末のＸＲＤ測定からガーネット型酸化物単体が得られていることを確認した。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。この時のコア粒子の平均粒径は１５０ｎｍであった。

各実施例では、材料の一次粒径は変化させず、原料のモル比および焼成時間によって、構造・組成を制御した。

[0127] （コア粒子にシェル層を被覆した粉体の製造）

コア粒子にシェル層としてのガーネット型酸化物を被覆した粉体を以下の通り製造した。

原料には、硝酸リチウムＬｉＮＯ$_3$、硝酸ランタン六水和物Ｌａ（ＮＯ$_3$）$_3$・６Ｈ$_2$Ｏ、硝酸ビスマス五水和物Ｂｉ（ＮＯ$_3$）$_3$・５Ｈ$_2$Ｏ、ジルコニウム（ＩＶ）イソプロポキシドＺｒ（ＯＣ$_3$Ｈ$_7$）$_4$、タンタル（Ｖ）エトキシドＴａ（ＯＣ$_2$Ｈ$_5$）$_5$、アセト酢酸エチルを用いた。

各原料を、表１に示す化学組成となるように秤量した。なおアセト酢酸エチルは各アルコキシドに対して４倍のモル量になるように秤量した。

まず、各アルコキシドとアセト酢酸エチルをガラス容器中に入れ、３０分間スターラーピースを用いて攪拌した（溶液Ａとする）。次に、各硝酸塩と２－メトキシエタノールをガラス容器に入れ、硝酸塩を溶解させた（溶液Ｂとする）。溶液Ｂに溶液Ａを少しずつ滴下することで、均一な溶液Ｃを作製した。所定のコア粒子を溶液Ｃに混合後、スターラーピースを用いて５時間混合し、その後、１００℃で溶媒を蒸発させた。得られた乾燥粉を７００℃、５時間熱処理することで、コア粒子上にシェル層を有したコア－シェル構造ガーネット型酸化物粉末を得た。

また、溶液Ｃのみを乾燥後、７００℃、５時間熱処理することでシェル層粉末を得た。上記シェル層粉末のＸＲＤ測定からガーネット型酸化物単体が得られていることを確認した。さらに、上記粉末はＩＣＰ測定によって、シ

エル層に組成ずれがないことを確認した。シェル層の厚みは２０～５０ｎｍであった。

各実施例では、材料の一次粒径は変化させず、原料のモル比および焼成時間によって、構造・組成を制御した。

[0128] ［正極活物質の製造］

正極活物質は次のように製造した。

原料には水酸化リチウム一水和物Li_2CO_3、酸化コバルトCo_3O_4、酸化マンガンMnO_2、酸化ニッケルＮｉＯを$Li(Co_{0.8}Ni_{0.1}Mn_{0.1})O_2$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。その後、８００℃で５時間仮焼することで目的相を得た。仮焼後の正極活物質粒子の平均粒径は５μｍであった。上記粉末のＸＲＤ測定から、層状岩塩型構造（ＩＣＤＤ　ｃａｒｄ　Ｎｏ．　０１－０７０－２６８５）の単相が得られていることを確認した。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。

[0129] ［焼結助剤の製造］

水酸化リチウム一水和物ＬｉＯＨ・Ｈ２Ｏ、酸化ホウ素B_2O_3を用いた。各出発原料を焼結助剤の化学組成が$Li_4B_2O_5$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。

[0130] ［正極ハーフセルの製造］

まず、コア－シェル構造ガーネット型酸化物、正極活物質粉末および焼結助剤粉末を体積比でそれぞれ４９：５０：１となるように秤量し、アルコールおよびバインダーと混練することで、正極層スラリーを作製し、そのスラリー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第１のグリーンシートを形成した。

また、第１のグリーンシートに含まれるコア－シェル構造ガーネット型酸化物と同様のコア－シェル構造ガーネット型酸化物、アルコールおよびバインダーと混練することで、固体電解質層スラリーを作製し、乾燥させること

により固体電解質層を構成するための第２のグリーンシートを形成した。

第１、第２の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した。作製した積層体を静水圧プレス法により加圧し、適宜カットすることで、正極層／固体電解質層の積層体を得た。４００℃でバインダを除去した後、８００℃にて６０分間、１００ＭＰａの圧力下で加圧焼結することで、正極層／固体電解質層の共焼成体を製造した。焼結後の正極層の厚みは１５μｍ、固体電解質層の厚みは２００μｍ程度であった。

その後、固体電解質層の正極層とは反対側の表面に対極兼参照極として金属Ｌｉを貼り付け、２０３２型のコインセルで封止して、固体電池を得た。

[0131] ［評価１：初回利用率算出方法］

作製した正極ハーフセルを定電流充放電試験によって、２５℃、０．０５Ｃに相当する電流密度で上限電圧４．２Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ＋）に到達するまで充電した。その後、２５℃、０．０５Ｃに相当する電流密度で下限電圧３．０Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ＋）に到達するまで放電した。定電流充放電試験から得られた初回放電時の電気量を、正極活物質重量で除算することで、初回放電容量を算出した。初回放電容量を用いた活物質の作動電位における理論容量（１５０ｍＡｈ／ｇ）で除算することで、初回利用率を算出し、以下の基準に従って判定した。

◎◎：８５％≦初回利用率（最優）；

◎：７０％≦初回利用率＜８５％（優）；

○；６５％≦初回利用率＜７０％（良）；

△；６０％≦初回利用率＜６５％（可）（実用上問題なし）；

×；初回利用率＜６０％（不可）（実用上問題あり）。

[0132] ［評価２：１Ｃ放電時利用率算出方法］

作製した正極ハーフセルを定電流充放電試験によって、２５℃、０．０５Ｃに相当する電流密度で上限電圧４．２Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ＋）に到達するまで充電した。その後、２５℃、１Ｃに相当する電流密度で下限電圧１．５Ｖ（ｖｓ．Ｌｉ／Ｌｉ＋）に到達するまで放電した。定電流充放電試験か

ら得られた１Ｃ放電時の電気量を正極活物質重量で除算することで、１Ｃ放電時の放電容量を算出した。初回放電容量を用いた活物質の作動電位における理論容量で除算（１５０ｍＡｈ／ｇ）することで、１Ｃ放電時の利用率を算出し、以下の基準に従って判定した。

◎◎：７０％≦１Ｃ放電時の利用率（最優）；

◎：６０％≦１Ｃ放電時の利用率＜７０％（優）；

○；５６％≦１Ｃ放電時の利用率＜６０％（良）；

△；５０％≦１Ｃ放電時の利用率＜５６％（可）（実用上問題なし）；

×；１Ｃ放電時の利用率＜５０％（不可）（実用上問題あり）。

[0133] ［総合判定］

全ての判定結果（評価１および２の判定結果）に基づいて、総合的に判定した。

◎◎：全ての判定結果が◎◎であった。

◎：全ての判定結果うち、最も低い判定結果が◎であった。

○：全ての判定結果うち、最も低い判定結果が○であった。

△：全ての判定結果うち、最も低い判定結果が△であった。

×：全ての判定結果うち、最も低い判定結果が×であった。

[0134] ＜比較例１～３＞

コアーシェル構造ガーネット型酸化物の代わりに、以下の方法で製造された非コアーシェル構造ガーネット型酸化物を用いたこと以外、実施例１と同様の方法により、正極ハーフセルを製造し、評価を行った。なお、正極ハーフセルの固体電解質層に用いる固体電解質の化学組成は$Li_{6.5}La_3(Zr_{1.5}Ta_{0.4}Bi_{0.1})O_{12}$とした。

[0135] ［非コアーシェル構造ガーネット型酸化物の製造］

各原料を、表１に示す化学組成となるように秤量したこと以外、実施例１のコア粒子の製造方法と同様の方法により、非コアーシェル構造ガーネット型酸化物を製造した。

非コアーシェル構造ガーネット型酸化物の平均粒径は１５０ｎｍであった

。

各比較例では、材料の一次粒径は変化させず、原料のモル比および焼成時間によって、構造・組成を制御した。

[0136] ＜ガーネット型結晶構造＞

ガーネット型結晶構造は、Ｘ線回折（ＸＲＤ測定）より、ガーネット型類似の結晶構造に帰属できるＸ線回折像が得られることにより、確認した（ＩＣＤＤ　Ｃａｒｄ　Ｎｏ．００－０４５－０１０９）。

[0137] ＜層状岩塩型結晶構造＞

層状岩塩型結晶構造は、Ｘ線回折（ＸＲＤ測定）より、層状岩塩型結晶構造に帰属できるＸ線回折像が得られることにより、確認した（ＩＣＤＤ　Ｃａｒｄ　Ｎｏ．０１－０７０－２６８５）。

[0138] ＜コア粒子およびシェル層の化学組成＞

ＴＥＭ－ＥＤＸ（エネルギー分散型Ｘ線分光法）を用いて、ＥＤＸによる組成分析を行うことで測定した。

[0139] ＜界面近傍部のｐ１および粒子内部のｐ２の測定＞

正極ハーフセルの正極層をＦＩＢ加工によって任意の２つの方向で切り出し、それらの断面（ＴＥＭ断面視）の各々において任意の５個の正極活物質粒子に着目した（合計１０個の正極活物質粒子）。次いで、各正極活物質粒子１について、隣接するガーネット型酸化物２の界面近傍部２３における任意の１０箇所でＴＥＭ－ＥＤＸ点分析によって、Ｌｉ以外の元素のモル比率を得た。得られた構成元素のモル比から、式（Ｉ）を用いて、界面近傍部２３の平均ｐ１値を求めた。さらに、各正極活物質粒子１について、隣接するガーネット型酸化物２の粒子内部２２における任意の１０箇所でＴＥＭ－ＥＤＸ点分析により化学組成を求め、粒子内部２２の平均ｐ２値を求めた。表２記載の化学組成は、ＥＤＸから得られた元素比率をＢ′＋Ｂ′′＝３（β＝３）、α＝７として各構成元素の絶対値を算出した。酸素に関しては定量できないため、全体の電荷保障を考慮し、計算値として算出した。

[0140]

[表1]

		コアーシェル構造ガーネット型酸化物 化学組成
実施例 1	シェル層	Li5.8La3(Zr0.8Bi1.2)O12
	コア部	Li6.7La3(Zr1.7Bi0.3)O12
実施例 2	シェル層	Li6.2La3(Zr1.2Ta0.4Bi0.4)O12
	コア部	Li6.4La3(Zr1.6Ta0.4)O12
実施例 3	シェル層	Li5.0La3Bi2.0O12
	コア部	Li6.4La3(Zr1.6Ta0.4Bi0.2)O12
実施例 4	シェル層	Li6.4La3(Zr1.4Ta0.5Bi0.2)O12
	コア部	Li6.6La3(Zr1.6Bi0.4)O12
実施例 5	シェル層	Li5.0La3Bi2.0O12
	コア部	Li6.2La3(Zr1.2Ta0.4Bi0.4)O12
実施例 6	シェル層	Li6.1La3(Zr1.1Bi0.9)O12
	コア部	Li6.9La3(Zr1.9Bi0.1)O12
実施例 7	シェル層	Li5.9La3(Zr0.9Ta1.1)O12
	コア部	Li6.6La3(Zr1.6Ta0.4)O12
比較例 1	—	Li6.6La3(Zr1.6Bi0.4)O12
比較例 2	—	Li6.0La3(Zr1.0Bi1.0)O12
比較例 3	—	Li5.0La3Bi2O12

[0141] [表2]

		正極層 化学組成	界面近傍部 (p1)	粒子内部 (p2)	初回 利用率	判定	1C 放電時 利用率	判定	総合 判定
実施例 1	界面近傍部	Li6.0La3(Zr1.0Bi1.0)O12	1.0	0.4	76%	◎	65%	◎	◎
	粒子内部	Li6.6La3(Zr1.6Bi0.4)O12							
実施例 2	界面近傍部	Li6.2La3(Zr1.2Ta0.4Bi0.4)O12	0.8	0.5	70%	◎	61%	◎	◎
	粒子内部	Li6.5La3(Zr1.6Ta0.4Bi0.05)O12.1							
実施例 3	界面近傍部	Li5.1La3(Zr0.1Bi1.9)O12	1.9	0.6	88%	◎◎	75%	◎◎	◎◎
	粒子内部	Li6.4La3(Zr1.4Ta0.4Bi0.2)O12							
実施例 4	界面近傍部	Li6.4La3(Zr1.5Ta0.4Bi0.2)O12.2	0.6	0.4	65%	○	60%	◎	○
	粒子内部	Li6.6La3(Zr1.6Ta0.1Bi0.4)O12.2							
実施例 5	界面近傍部	Li5.1La3(Zr0.1Bi1.9)O12	1.9	0.8	88%	◎◎	58%	○	○
	粒子内部	Li6.2La3(Zr1.1Ta0.4Bi0.4)O18.8							
実施例 6	界面近傍部	Li6.4La3(Zr1.3Bi0.6)O11.8	0.6	0.2	63%	△	50%	△	△
	粒子内部	Li6.8La3(Zr1.9Bi0.2)O12.2							
実施例 7	界面近傍部	Li6.0La3(Zr1.0Ta1.0)O12	1.0	0.4	65%	○	55%	△	△
	粒子内部	Li6.6La3(Zr1.6Ta0.4)O12							

[0142]

[表3]

		正極層 化学組成	界面近傍部 (p1)	粒子内部 (p2)	初回 利用率	判定	1C放電時 利用率	判定	総合 判定
比較例1	界面近傍部 粒子内部	Li6.6La3(Zr1.6Bi0.4)O12	0.4	0.4	30%	×	3%	×	×
比較例2	界面近傍部 粒子内部	Li6.0La3(Zr1.0Bi1.0)O12	1.0	1.0	75%	◎	14%	×	×
比較例3	界面近傍部 粒子内部	Li5.0La3Bi2O12	2.0	2.0	81%	◎	21%	×	×

[0143] 比較例１と実施例１～７との比較より、粒子内部のｐ２を比較的低い値に維持しつつ、界面近傍部のｐ１を増大させ（Ｌｉ量を減少させ）ることで、高い初回利用率を維持した状態で、なおかつ１Ｃ放電時の利用率を向上させることができることがわかった。これは、界面近傍部のｐ１を増大させることで、正極活物質との副反応を抑制し、また、粒子内部のｐ２を比較的低い値に維持させることで固体電解質のイオン伝導度が高くなっていることに由来していると考えられる。

[0144] 実施例１と実施例７との比較から、Ｄ｜｜がＢｉを含むことによって、初回利用率および、１Ｃ放電時の利用率がより一層向上することがわかった。これは、界面近傍部のＢｉ量が増大することによって、ガーネット型酸化物の焼結性が向上し、正極活物質／ガーネット型酸化物間の接触面積が増大するためだと考えられる。

[0145] 比較例１～３より、ガーネット型酸化物のＬｉ量が低減する、つまり、ｐが増大するほど初回の活物質の利用率が向上することがわかる。これは、ガーネット型酸化物のＬｉ量が低減することで層状岩塩構造を有する正極活物質との副反応が抑制されたためだと考えられる。一方で、比較例３においても１Ｃ放電時の利用率は２１％と低いことがわかった。これはＢｉ量の増大に伴って、ガーネット型酸化物のイオン伝導度が低下するためだと考えられる。

比較例１のガーネット型酸化物はイオン伝導度が高いものの、正極活物質が共焼成によって変性するため、１Ｃ放電時の容量維持率も低くなると考えられる。

[0146] 実施例１～５および６と、実施例７との比較により、界面近傍部および粒子内部が前記一般式（Ｉ）について以下の条件を満たすことにより、総合判定結果として、「〇」以上を達成できることが明らかである：

・前記Ｄ''はＢｉを含む；

・前記ｐ１および前記ｐ２は以下の関係式を満たす：

０．５≦ｐ１≦２．０；および

０．３≦ｐ２≦１．０。

[0147] 実施例１～３と、実施例４～７との比較により、界面近傍部および粒子内部が前記一般式（Ｉ）について以下の条件を満たすことにより、総合判定結果として、「◎」以上を達成できることが明らかである：

・前記Ｄ''はＢｉを含む；

・前記ｐ１および前記ｐ２は以下の関係式を満たす：

０．２５≦ｐ１－ｐ２≦１．８

０．７≦ｐ１≦２．０；および

０．３≦ｐ２≦０．７。

産業上の利用可能性

[0148] 本発明の固体電解質セラミックスを含む固体電池は、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、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、ＲＦＩＤタグ、カード型電子マネー、スマートウォッチなどの小型電子機などを含む電気・電子機器分野あるいはモバイル機器分野）、家庭・小型産業用途（例えば、電動工具、ゴルフカート、家庭用・介護用・産業用ロボットの分野）、大型産業用途（例えば、フォークリフト、エレベーター、湾港クレーンの分野）、交通システム分野（例えば、ハイブリッド車、電気自動車、バス、電

車、電動アシスト自転車、電動二輪車などの分野）、電力系統用途（例えば、各種発電、ロードコンディショナー、スマートグリッド、一般家庭設置型蓄電システムなどの分野）、医療用途（イヤホン補聴器などの医療用機器分野）、医薬用途（服用管理システムなどの分野）、ならびに、ＩｏＴ分野、宇宙・深海用途（例えば、宇宙探査機、潜水調査船などの分野）などに利用することができる。

符号の説明

[0149] １：正極活物質

２：ガーネット型酸化物

２１：ガーネット型酸化物粒子の周縁領域

２２：ガーネット型酸化物粒子の内部領域（粒子内部）

２３：ガーネット型酸化物における正極活物質との界面近傍部（斜線領域）

Ｒ：ガーネット型酸化物における正極活物質との界面

請求の範囲

[請求項1] 正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層との間に配置された固体電解質層と、

を備え、

前記正極層は正極活物質およびガーネット型結晶構造を有する酸化物を含み、

前記酸化物における前記正極活物質との界面近傍部のＬｉ濃度が、前記酸化物の粒子内部のＬｉ濃度に比べて低い、固体電池。

[請求項2] 前記界面近傍部および前記粒子内部は下記一般式（Ｉ）：

[化1]

$$(Li_{\alpha-p}A_x)\ (B^{I}_{\beta-y}B^{II}_{y})\ (D^{I}_{\gamma-z}D^{II}_{z})\ O_{\omega} \qquad (I)$$

[式（Ｉ）中、Ａは、前記ガーネット型結晶構造を有する酸化物のＬｉサイトに固溶可能な１種以上の元素である；

Ｂ^{I}は、酸素と８配位をとることが可能な第１族～第３族に属する元素のうち、３価の価数をとることができる元素からなる群から選択される１種以上の元素である；

Ｂ^{II}は、酸素と８配位をとることが可能な第１族～第３族に属する元素のうち、３価以外の価数をとることができる元素からなる群から選択される１種以上の元素である；

Ｄ^{I}は、酸素と６配位をとることが可能な遷移元素および第１２族～第１５族に属する典型元素のうち、４価の価数をとることができる元素からなる群から選択される１種類以上の元素である；

Ｄ^{II}は、酸素と６配位をとることが可能な遷移元素および第１２族～第１５族に属する典型元素のうち、４価以外の価数をとることができる元素からなる群から選択される１種以上の元素である；

α、β、γ、ω、ｘ、ｙおよびｚは、以下の通りである；

（界面近傍部）

αは、５．０≦α≦８．０を満たす；

βは、２．５≦β≦３．５を満たす；

γは、１．５≦γ≦２．５を満たす；

ωは、１１≦ω≦１３を満たす；

ｘは、０≦ｘ≦１．０を満たす；

ｙは、０≦ｙ≦１．０を満たす；

ｚは、０．４≦ｚ≦２．２を満たす：

（粒子内部）

αは、５．０≦α≦８．０を満たす；

βは、２．５≦β≦３．５を満たす；

γは、１．５≦γ≦２．５を満たす；

ωは、１１≦ω≦１３を満たす；

ｘは、０≦ｘ≦１．０を満たす；

ｙは、０≦ｙ≦１．０を満たす；

ｚは、０．１≦ｚ≦１．０を満たす］

で表される化学組成を有し、

前記一般式（Ｉ）において、ｐを下記計算式：

ｐ＝ａｘ－（３－ｂ）ｙ＋（ｄ－４）ｚ

［式中、ａはＡの平均価数である；ｂはＢ′′の平均価数である；ｄは、Ｄ′′の平均価数である］

で表した場合、

前記界面近傍部のｐ（以下、「ｐ１」という）が前記粒子内部のｐ（以下、「ｐ２」という）に比べて大きい、請求項１に記載の固体電池。

［請求項3］ 正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層との間に配置された固体電解質層と、

を備え、

前記正極層は正極活物質およびガーネット型結晶構造を有する酸化

物を含み、

前記酸化物における前記正極活物質との界面近傍部および前記酸化物の粒子内部は下記一般式（Ｉ）：

[化2]

$$(Li_{\alpha-p}A_x)\ (B^{I}_{\beta-y}B^{II}_{y})\ (D^{I}_{\gamma-z}D^{II}_{z})\ O_{\omega} \qquad (I)$$

[式（Ｉ）中、Ａは、前記ガーネット型結晶構造を有する酸化物のＬｉサイトに固溶可能な１種以上の元素である；

Ｂ'は、酸素と８配位をとることが可能な第１族～第３族に属する元素のうち、３価の価数をとることができる元素からなる群から選択される１種以上の元素である；

Ｂ''は、酸素と８配位をとることが可能な第１族～第３族に属する元素のうち、３価以外の価数をとることができる元素からなる群から選択される１種以上の元素である；

Ｄ'は、酸素と６配位をとることが可能な遷移元素および第１２族～第１５族に属する典型元素のうち、４価の価数をとることができる元素からなる群から選択される１種類以上の元素である；

Ｄ''は、酸素と６配位をとることが可能な遷移元素および第１２族～第１５族に属する典型元素のうち、４価以外の価数をとることができる元素からなる群から選択される１種以上の元素である；

α、β、γ、ω、ｘ、ｙおよびｚは、以下の通りである；

（界面近傍部）

αは、５．０≦α≦８．０を満たす；

βは、２．５≦β≦３．５を満たす；

γは、１．５≦γ≦２．５を満たす；

ωは、１１≦ω≦１３を満たす；

ｘは、０≦ｘ≦１．０を満たす；

ｙは、０≦ｙ≦１．０を満たす；

ｚは、０．４≦ｚ≦２．２を満たす：

（粒子内部）

αは、５．０≦α≦８．０を満たす；

βは、２．５≦β≦３．５を満たす；

γは、１．５≦γ≦２．５を満たす；

ωは、１１≦ω≦１３を満たす；

ｘは、０≦ｘ≦１．０を満たす；

ｙは、０≦ｙ≦１．０を満たす；

ｚは、０．１≦ｚ≦１．０を満たす］

で表される化学組成を有し、

前記一般式（Ｉ）において、ｐを下記計算式：

ｐ＝ａｘ－（３－ｂ）ｙ＋（ｄ－４）ｚ

［式中、ａはＡの平均価数である；ｂはＢ''の平均価数である；ｄは、Ｄ''の平均価数である］

で表した場合、

前記界面近傍部のｐ（以下、「ｐ１」という）が前記粒子内部のｐ（以下、「ｐ２」という）に比べて大きい、固体電池。

[請求項4] 前記ｐ１は以下の関係式を満たす、請求項２または３に記載の固体電池：

０．４＜ｐ１≦２．０。

[請求項5] 前記ｐ１および前記ｐ２は以下の関係式を満たす、請求項２～４のいずれかに記載の固体電池：

０．１≦ｐ１－ｐ２。

[請求項6] 前記ｐ１および前記ｐ２は以下の関係式を満たす、請求項２～５のいずれかに記載の固体電池：

０．４＜ｐ１≦２．０；および

０．１≦ｐ２≦１．５。

[請求項7] 前記Ｄ''はＢｉを含む、請求項２～６のいずれかに記載の固体電

池。

[請求項8] 前記Ｄ''はＢｉを含み、

前記ｐ１および前記ｐ２は以下の関係式を満たす、請求項２～７のいずれかに記載の固体電池：

０．５≦ｐ１≦２．０；および

０．３≦ｐ２≦１．０。

[請求項9] 前記Ｄ''はＢｉを含み、

前記ｐ１および前記ｐ２は以下の関係式を満たす、請求項２～８のいずれかに記載の固体電池：

０．２５≦ｐ１－ｐ２≦１．８

０．７≦ｐ１≦２．０；および

０．３≦ｐ２≦０．７。

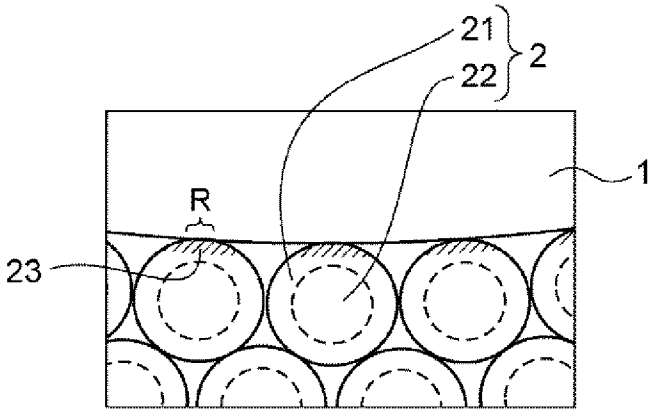
[請求項10] 前記正極活物質は層状岩塩型構造を有する、請求項１～９のいずれかに記載の固体電池。

[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１～１０のいずれかに記載の固体電池。

[請求項12] 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体焼結をなしている、請求項１～１１のいずれかに記載の固体電池。

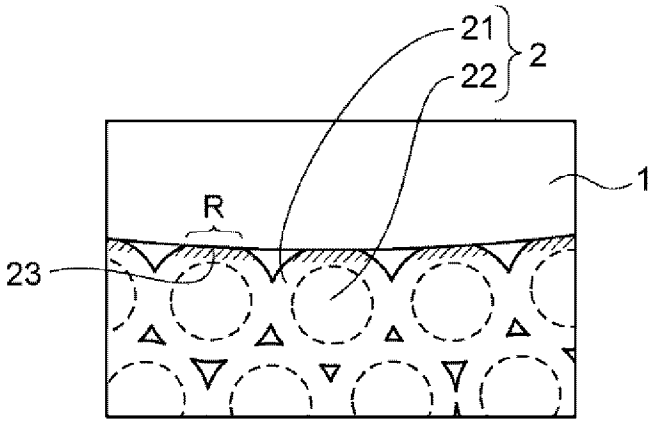
[図1]

図1



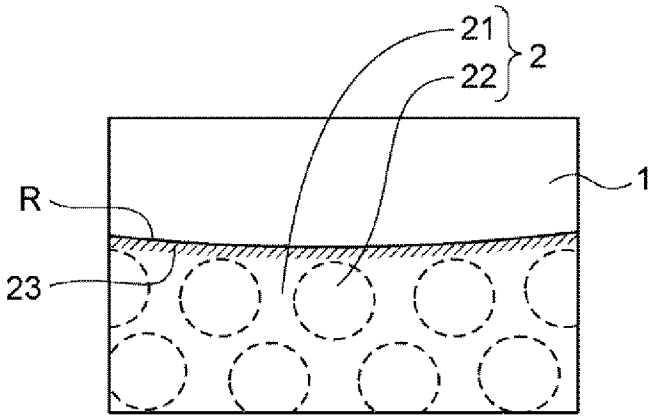
[図2]

図2



[図3]

図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/045188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; ***H01M 4/62***(2006.01)i; ***H01M 10/052***(2010.01)i; ***H01M 10/0562***(2010.01)i; ***H01M 10/058***(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M10/0562; H01M10/052; H01M10/058

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/058

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2018-206486 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 27 December 2018 (2018-12-27) example 1	1, 10-12
A		2-9
X	JP 2019-121462 A (TOYOTA MOTOR CORP) 22 July 2019 (2019-07-22) claims, reference example 1, example 1, table 1, fig. 1	1-3, 5, 10-12
A		4, 6–9
A	JP 2017-111884 A (TOYOTA MOTOR CORP) 22 June 2017 (2017-06-22) entire text, all drawings	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 January 2022	**01 February 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/045188

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2018-206486 A	27 December 2018	(Family: none)	
JP 2019-121462 A	22 July 2019	(Family: none)	
JP 2017-111884 A	22 June 2017	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/045188

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/058(2010.01)i
FI: H01M4/62 Z; H01M4/13; H01M10/0562; H01M10/052; H01M10/058

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/13; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2018-206486 A (凸版印刷株式会社) 27.12.2018 (2018-12-27) 実施例1	1,10-12
A		2-9
X	JP 2019-121462 A (トヨタ自動車株式会社) 22.07.2019 (2019-07-22) 特許請求の範囲，参考実施例1，実施例1，表１，図1	1-3,5,10-12
A		4,6-9
A	JP 2017-111884 A (トヨタ自動車株式会社) 22.06.2017 (2017-06-22) 全文全図	1-12

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
21.01.2022	01.02.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
鈴木　雅雄 4X 3493
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/045188

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2018-206486 A	27.12.2018	（ファミリーなし）	
JP 2019-121462 A	22.07.2019	（ファミリーなし）	
JP 2017-111884 A	22.06.2017	（ファミリーなし）	