

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年12月17日(17.12.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/250981 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 10/0562 (2010.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 2/30 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/023045
- (22) 国際出願日: 2020年6月11日(11.06.2020)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2019-110492 2019年6月13日(13.06.2019) JP
- (71) 出願人: 株式会社村田製作所
(MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/

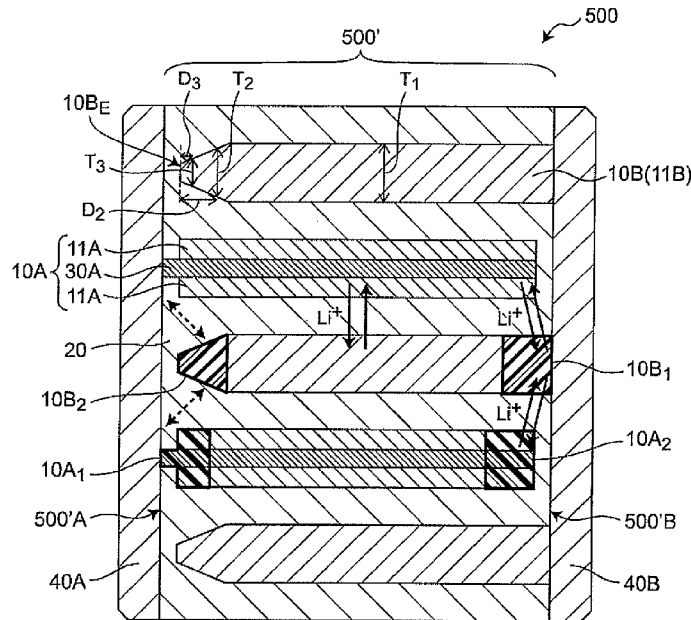
JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 Kyoto (JP).

- (72) 発明者: 船田 裕佑 (FUNADA, Yusuke); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 清水 圭輔 (SHIMIZU, Keisuke); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 熊谷 潔 (KUMAGAE, Kiyoshi); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 中野 廣一 (NAKANO, Koichi); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP). 岩根 伸之 (IWANE, Nobuyuki); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 株式会社村田製作

(54) Title: SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電池

[図2]



(57) Abstract: Provided is a solid-state battery having a solid-state battery laminate provided with a positive electrode layer, a negative electrode layer, and a solid electrolyte interposed between the positive electrode layer and the negative electrode layer, external terminals, being a positive electrode terminal and a negative electrode terminal, being provided on opposing side surfaces of the solid-state battery laminate. In at least one electrode layer of the positive electrode layer and the negative electrode layer in said solid-state battery, a terminal contact end including an electrode active material



WO 2020/250981 A1

所内 Kyoto (JP). 椎名 澄人(SHIINA, Sumito); 〒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). ▲高 ▼原 克典(TAKAHARA, Katsunori); 〒6178555 京都府長岡京市東神足1丁目10番1号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).

(74) 代理人: 山尾 憲人, 外 (YAMAOKA, Norihito et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号 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, 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:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

directly contacts the external terminal and the thickness dimension of a non-terminal-contact end in the electrode layer is smaller than the thickness dimension of a central section of said electrode layer.

(57) 要約: 正極層、負極層、および正極層と負極層との間に介在する固体電解質を備える固体電池積層体を有して成り、固体電池積層体の対向する側面に正極端子および負極端子の外部端子を備えた固体電池が提供される。かかる固体電池では、正極層および負極層の少なくとも1つの電極層において、電極活物質を含んで成る端子接触端部が外部端子と直接接しており、その電極層における非端子接触端部の厚み寸法が、当該電極層の中央部の厚み寸法に対して小さくなっている。

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。より具体的には、本発明は、積層型固体電池に関する。

背景技術

[0002] 従前より、繰り返し充放電できる二次電池が様々な用途に用いられている。例えば、二次電池は、スマートフォンおよびノートパソコン等の電子機器の電源として用いられている。

[0003] 二次電池では、充放電に寄与するイオン移動のための媒体として液体の電解質が一般に使用されている。つまり、いわゆる電解液が二次電池に用いられている。しかしながら、そのような二次電池においては、電解液の漏出防止の点で安全性が一般に求められることになる。また、電解液に用いられる有機溶媒等は可燃性物質ゆえ、その点でも安全性が求められる。

[0004] そこで電解液に代えて、固体電解質を用いた固体電池について研究が進められている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2015-69842号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 固体電池は、正極層、負極層、およびそれらの間の固体電解質から成る固体電池積層体を有して成る（特許文献1参照）。例えば図9に示すように、固体電池積層体500'において、正極層10Aおよび負極層10Bが固体電解質20を介して積層されている。正極層10Aは、正極サブ活物質層11Aおよび金属材料から成る正極サブ集電層30Aから構成され、負極層10Bは、負極サブ活物質層11Bおよび金属材料から成る負極サブ集電層30B

から構成されている。

[0007] 固体電池積層体500'には、その対向する2つの側面に外部端子が設けられている。つまり、固体電池積層体500'は、その側面として、互いに対向する正極側端面500'Aおよび負極側端面500'Bを有している。

[0008] 正極層10Aおよび負極層10Bは、正極側端面500'Aおよび負極側端面500'Bにてそれぞれ終端するように延在している。換言すると、正極層10Aおよび負極層10Bは、正極端子40Aおよび負極端子40Bとそれぞれ直接的に接している。より具体的には、正極層10Aおよび負極層10Bについて端子接触端部10A₁および10B₁にまで延在するサブ集電層30Aおよび30Bが、正極端子40Aおよび負極端子40Bとそれぞれ直接的に接している。

[0009] 本願発明者は、従前の固体電池では克服すべき課題が依然あることに気が付き、そのための対策を取る必要性を見出した。具体的には以下の課題があることを本願発明者は見出した。

[0010] 固体電池の充放電反応は、固体電解質を介してイオンが正極活物質～負極活物質間を伝導することで生じ得る。つまり、電極積層方向にて互いに隣り合う各電極層における対向する部分の活物質質量に応じて、当該部分の充放電反応量は変化し得る。この点に関して、各電極層における直接対向する部分の活物質のみならず、当該部分近傍（すなわち、略対向する部分）の活物質が、充放電反応に大きく寄与し得ることを本願発明者は見出した。

[0011] 図9を参照して説明すると、例えば、負極層10Bにおける端子接触端部10B₁は、活物質を含まないサブ集電層30Bのみが延在する部分を含むため、充放電反応が小さくなり得、体積変化も小さくなり得る。

[0012] 負極層10Bにおけるもう一方の端部である非端子接触端部10B₂は、電極積層方向にて正極層10Aの端子接触端部10A₁における活物質を含まないサブ集電層30Aのみが延在する部分と略対向しているため、充放電反応が小さくなり得、体積変化も小さくなり得る。

[0013] したがって、固体電池積層体を構成する電極層では、その中央部と、その

端部（すなわち、端子接触端部および非端子接触端部）との間で体積変化量に差が生じてしまう場合がある。よって、体積変化量に差が生じた各部分間における応力に起因して、電極層の割れおよび／または剥離などが生じる虞がある。

[0014] 本発明はかかる課題に鑑みてなされたものである。すなわち、本発明の主たる目的は、充放電時の電極層で生じる体積変化量の差を小さくすることであり、それによって、電極層の割れおよび／または剥離などを低減することが可能な固体電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本願発明者は、従来技術の延長線上で対応するのではなく、新たな方向で対処することによって上記課題の解決を試みた。その結果、上記主たる目的が達成された固体電池の発明に至った。

[0016] 本発明では、正極層、負極層、および正極層と負極層との間に介在する固体電解質を備えた固体電池積層体を有して成る固体電池であって、固体電池積層体の対向する側面に正極端子および負極端子の外部端子を備え、正極層および負極層の少なくとも1つの電極層において、電極活物質を含んで成る端子接触端部が外部端子と直接接しており、当該電極層における非端子接触端部の厚み寸法が、中央部の厚み寸法に対して小さくなっている固体電池が提供される。

発明の効果

[0017] 本発明に係る固体電池は、充放電時における電極層に生じ得る体積変化量の差を小さくすることができ、かかる電極層の割れおよび／または剥離などを低減できる。

[0018] より具体的には、本発明の固体電池では、少なくとも1つの電極層において、電極活物質を含んで成る端子接触端部が外部端子と直接接している。それによって、端子接触端部における電極活物質を充放電反応に寄与させ、かかる端子接触端部をより膨張収縮させることができる。また、本発明の固体電池では、少なくとも1つの電極層における非端子接触端部の厚み寸法が、

電極層の中央部の厚み寸法に対して小さくなっている。それによって、当該電極層において、その中央部に比して膨張量または収縮量が小さくなり得る非端子接触端部の部分を減じることができる。

[0019] したがって、固体電池積層体を構成する電極層において中央部と端部との体積変化量の差を低減することができ、かかる電極層における割れおよび／または剥離などを抑制できる。よって、固体電池の電池性能の劣化をより好適に防止することが可能となり、固体電池の長期信頼性を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]図1は、本発明の一実施形態に係る固体電池を模式的に示した平面図である。

[図2]図2は、負極層が、本発明の一実施形態に係る固体電池の電極層構造を有する態様を模式的に示した断面図である。

[図3]図3A～図3Iは、本発明の一実施形態に係る固体電池の電極層の端部（特に非端子接触端部）の態様を模式的に示した断面図である。

[図4]図4は、負極層が、本発明の別の一実施形態に係る固体電池の電極層構造を有する態様を模式的に示した断面図である。

[図5]図5Aおよび図5Bは、正極層および負極層の両方が、本発明の一実施形態に係る固体電池の電極層構造を有する態様を模式的に示した断面図である。

[図6]図6A～図6Fは、電極サブ活物質層およびサブ集電層から成る電極層を形成するための工程を模式的に例示した工程断面図である。

[図7]図7A～図7Dは、端部の厚み寸法が中央部の厚み寸法に対して小さい電極層を形成するための工程を模式的に例示した工程断面図である。

[図8]図8Aおよび図8Bは、実施例の結果を示すグラフ（電池容量と、電極層の中央部と端部との厚み比との相関関係を示すグラフ）である。

[図9]図9は、従来の固体電池の電極層構造を模式的に示した断面図である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の「固体電池」を詳細に説明する。必要に応じて図面を参照して説明を行うものの、図示する内容は、本発明の理解のために模式的かつ例示的に示したにすぎず、外観や寸法比などは実物と異なり得る。

[0022] 本発明でいう「固体電池」とは、広義にはその構成要素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（特に好ましくはすべての構成要素）が固体から構成されている全固体電池を指す。ある好適な態様では、本発明における固体電池は、電池構成単位を成す各層が互いに積層するように構成された積層型固体電池であり、好ましくはそのような各層が焼結体から成っている。

[0023] なお、「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」のみならず、放電のみが可能な「一次電池」をも包含する。本発明のある好適な態様では「固体電池」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。

[0024] 本明細書でいう「平面視」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沿って対象物を上側または下側から捉えた場合の形態に基づいている。端的に言えば、図1などに示される対象物の平面の形態に基づく。

[0025] 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に基づいている。換言すれば、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いる。端的に言えば、図2などに示される対象物の断面の形態に基づく。

[0026] [固体電池の基本的構成]

固体電池は、正極層、負極層、およびそれらの間に介在する固体電解質を備える固体電池積層体を有して成る。

[0027] 固体電池は、好ましくは、それを構成する各層が焼成によって形成される場所、正極層、負極層および固体電解質などが焼結体を成し得る。より好ましくは、正極層、負極層および固体電解質は、それぞれが互いに一体焼成

されており、それゆえ電池構成単位が一体焼結体を成している。

[0028] 正極層は、少なくとも正極活物質を含んで成る電極層である。正極層は、さらに固体電解質および／または正極サブ集電層を含んで成っていてよい。ある好適な態様では、正極層は、正極活物質と固体電解質とを含む正極サブ活物質層、および、正極サブ集電層を少なくとも備えた焼結体から構成されている。また、別のある態様では、正極層は、正極サブ集電層を含まない集電層レス構造を有している。つまり、正極層が、サブ層として集電層を備えずに正極活物質を含んで成るか、あるいは、集電層を備えずに正極活物質および固体電解質を含んで成っていてよい。

[0029] 負極層は、少なくとも負極活物質を含んで成る電極層である。負極層は、さらに固体電解質および／または負極サブ集電層を含んで成っていてよい。ある態様では、負極層は、負極活物質と固体電解質とを含む負極サブ活物質層、および、負極サブ集電層を少なくとも備えた焼結体から構成されている。また、別のある態様では、負極層は、負極サブ集電層を含まない集電層レス構造を有している。つまり、負極層が、サブ層として集電層を備えずに負極活物質を含んで成るか、あるいは、集電層を備えずに負極活物質および固体電解質を含んで成っていてよい。

[0030] 正極活物質および負極活物質は、固体電池において電子の受け渡しに関与する物質である。固体電解質を介した正極層と負極層との間におけるイオンの移動（伝導）と、外部回路を介した正極層と負極層との間における電子の受け渡しが行われることで充放電がなされる。正極層および負極層はリチウムイオンまたはナトリウムイオンを吸蔵放出可能な層であることが好ましい。つまり、固体電解質を介してリチウムイオンまたはナトリウムイオンが正極層と負極層との間で移動して電池の充放電が行われる全固体型二次電池であることが好ましい。

[0031] (正極活物質)

正極層に含まれる正極活物質としては、例えば、リチウム含有化合物である。リチウム化合物の種類は、特に限定されないが、例えば、リチウム遷移

金属複合酸化物およびリチウム遷移金属リン酸化合物である。

[0032] 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と共に、リチウム遷移金属リン酸化合物は、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リン酸化合物の総称である。遷移金属元素の種類は、特に限定されないが、例えば、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn) および鉄 (Fe) などである。

[0033] リチウム遷移金属複合酸化物は、例えば、 $Li_xM_1O_2$ および $Li_yM_2O_4$ のそれぞれで表される化合物などである。リチウム遷移金属リン酸化合物は、例えば、 $Li_zM_3PO_4$ で表される化合物などである。ここで、 M_1 、 M_2 および M_3 のそれぞれは、1種類または2種類以上の遷移金属元素である。 x 、 y および z のそれぞれの値は、任意である。

[0034] 具体的なリチウム遷移金属複合酸化物としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$ 、 $LiVO_2$ 、 $LiCrO_2$ および/または $LiMn_2O_4$ などを挙げることができる。また、具体的なリチウム遷移金属リン酸化合物としては、 $LiFePO_4$ および/または $LiCoPO_4$ などを挙げることができる。

[0035] 尚、別の切り口で説明すると、正極層に含まれる正極活物質は、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、オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、リチウム含有層状酸化物、および、スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物等から成る群から選択される少なくとも一種であってもよい。ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の一例としては、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 等が挙げられる。オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の一例としては、 $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 、 $LiFePO_4$ および/または $LiMnPO_4$ 等が挙げられる。リチウム含有層状酸化物の一例としては、 $LiCoO_2$ 、 $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 等が挙げられる。スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物の一例としては、 $LiMn_2O_4$ 、 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 等が挙げられる。

[0036] 同様に、ナトリウムイオンを吸蔵放出可能な正極活物質は、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種であってよい。

[0037] (負極活物質)

負極層に含まれる負極活物質としては、例えば、炭素材料、金属系材料、リチウム合金および／またはリチウム含有化合物などである。

[0038] 具体的には、炭素材料は、例えば、黒鉛、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、メソカーボンマイクロビーズ (MCMB) および／または高配向性グラファイト (HOPG) などである。

[0039] 金属系材料は、リチウムと合金を形成可能である金属元素および半金属元素のうちのいずれか1種類または2種類以上を構成元素として含む材料の総称である。この金属系材料は、単体でもよいし、合金でもよいし、化合物でもよい。ここで説明する単体の純度は、必ずしも100%に限らず、その単体は、微量の不純物を含んでいてもよい。

[0040] 金属元素および半金属族元素は、例えば、ケイ素 (Si)、スズ (Sn)、アルミニウム (Al)、インジウム (In)、マグネシウム (Mg)、ホウ素 (B)、ガリウム (Ga)、ゲルマニウム (Ge)、鉛 (Pb)、ビスマス (Bi)、カドミウム (Cd)、チタン (Ti)、クロム (Cr)、鉄 (Fe)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、銀 (Ag)、亜鉛 (Zn)、ハフニウム (Hf)、ジルコニウム (Zr)、イットリウム (Y)、パラジウム (Pd) および／または白金 (Pt) などである。

[0041] 具体的な金属系材料としては、Si、Sn、 SiB_4 、 $TiSi_2$ 、SiC、 Si_3N_4 、 SiO_v ($0 < v \leq 2$)、 $LiSiO$ 、 SnO_w ($0 < w \leq 2$)、 $SnSiO_3$ 、 $LiSnO$ および／または Mg_2Sn などを挙げるができる。

[0042] 具体的なリチウム含有化合物としては、リチウム遷移金属複合酸化物などを挙げるができる。リチウム遷移金属複合酸化物に関する定義は、上記

した通りである。また、具体的なリチウム遷移金属複酸化物としては、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ および／または $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等を挙げるができる。

[0043] 尚、別の切り口で説明すると、負極層に含まれる負極活物質は、例えば、Ti、Si、Sn、Cr、Fe、NbおよびMoから成る群から選ばれる少なくとも一種の元素を含む酸化物、黒鉛-リチウム化合物、リチウム合金、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物、ならびに、スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物等から成る群から選択される少なくとも一種であってもよい。リチウム合金の一例としては、Li-Al等が挙げられる。ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の一例としては、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ および／または $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。オリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の一例としては、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ および／または LiCuPO_4 等が挙げられる。スピネル型構造を有するリチウム含有酸化物の一例としては、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。

[0044] 同様にして、ナトリウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質は、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種であってよい。

[0045] なお、正極層および／または負極層は、電子伝導性材料を含んでいてもよい。正極層および／または負極層に含まれる電子伝導性材料としては、例えば、炭素材料および／または金属材料などである。具体的には、炭素材料は、例えば、黒鉛および／またはカーボンナノチューブなどである。金属材料は、例えば、銅(Cu)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、亜鉛(Zn)、アルミニウム(Al)、ゲルマニウム(Ge)、インジウム(In)、金(Au)、白金(Pt)、銀(Ag)およびパラジウム(Pd)などであり、それらの2種類以上の合金でもよい。

[0046] また、正極層および／または負極層は、結着剤を含んでいてもよい。結着剤としては、例えば、合成ゴムおよび高分子材料などのうちのいずれか1種類または2種類以上である。具体的には、合成ゴムは、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムおよび／またはエチレンプロピレンジエンなどである。高分子材料は、例えば、ポリフッ化ビニリデン、ポリイミドおよびアクリル樹脂から成る群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。

[0047] さらに、正極層および／または負極層は、焼結助剤を含んでいてもよい。焼結助剤としては、リチウム酸化物、ナトリウム酸化物、カリウム酸化物、酸化ホウ素、酸化ケイ素、酸化ビスマスおよび酸化リンから成る群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。

[0048] 正極層および負極層の厚みは特に限定されない。例えば、正極層および負極層の各厚みは、 $2\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下であってよく、特に $5\ \mu\text{m}$ 以上 $50\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0049] (固体電解質)

固体電解質は、リチウムイオンまたはナトリウムイオンが伝導可能な材質である。特に固体電池で電池構成単位を成す固体電解質は、正極層と負極層との間においてリチウムイオンが伝導可能な層を成している。なお、固体電解質は、正極層と負極層との間に少なくとも設けられていればよい。つまり、固体電解質は、正極層と負極層との間からはみ出すように正極層および／または負極層の周囲においても存在していてもよい。具体的な固体電解質としては、例えば、結晶性固体電解質およびガラスセラミックス系固体電解質などのうちのいずれか1種類または2種類以上を含んでいる。

[0050] 結晶性固体電解質は、結晶性の電解質である。具体的には、結晶性固体電解質は、例えば、無機材料および／または高分子材料などであり、その無機材料は、例えば、硫化物および／または酸化物などである。硫化物は、例えば、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 、 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}$ および／または $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ などである。酸

化物は、例えば、 $Li_x M_y (PO_4)_3$ ($1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ 、Mは、Ti、Ge、Al、GaおよびZrから成る群から選ばれた少なくとも一種)、 $Li_7 La_3 Zr_2 O_{12}$ 、 $Li_{6.75} La_3 Zr_{1.75} Nb_{0.25} O_{12}$ 、 $Li_6 BaLa_2 Ta_2 O_{12}$ 、 $Li_{1+x} Al_x Ti_{2-x} (PO_4)_3$ 、 $La_{2/3-x} Li_{3x} TiO_3$ 、 $Li_{1.2} Al_{0.2} Ti_{1.8} (PO_4)_3$ 、 $La_{0.55} Li_{0.35} TiO_3$ および／または $Li_7 La_3 Zr_2 O_{12}$ 等である。高分子材料は、例えば、ポリエチレンオキシド(PEO)などである。

[0051] ガラスセラミックス系固体電解質は、アモルファスと結晶とが混在した状態の電解質である。このガラスセラミックス系固体電解質は、例えば、リチウム(Li)、ケイ素(Si)および／またはホウ素(B)を構成元素として含む酸化物などであり、より具体的には、酸化リチウム(Li_2O)、酸化ケイ素(SiO_2)および／または酸化ホウ素(B_2O_3)などを含んでいる。

[0052] 酸化リチウム、酸化ケイ素および酸化ホウ素の総含有量に対する酸化リチウムの含有量の割合は、特に限定されないが、例えば、40mol%以上73mol%以下である。酸化リチウム、酸化ケイ素および酸化ホウ素の総含有量に対する酸化ケイ素の含有量の割合は、特に限定されないが、例えば、8mol%以上40mol%以下である。酸化リチウム、酸化ケイ素および酸化ホウ素の総含有量に対する酸化ホウ素の含有量の割合は、特に限定されないが、例えば、10mol%以上50mol%以下である。酸化リチウム、酸化ケイ素および酸化ホウ素のそれぞれの含有量を測定するためには、例えば、誘導結合プラズマ発光分光分析法(ICP-AES)などを用いてガラスセラミックス系固体電解質を分析する。

[0053] 別の切り口でいえば、固体電解質は、例えば、ナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物、ペロブスカイト構造を有する酸化物、ガーネット型またはガーネット型類似構造を有する酸化物等であってもよい。ナシコン構造を有するリチウム含有リン酸化合物としては、 $Li_x M_y (PO_4)_3$ ($1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ 、Mは、Ti、Ge、Al、GaおよびZrから成る群から選ばれた少なくとも一種)が挙げられる。ナシコン構造を有するリチウ

ム含有リン酸化合物の一例としては、例えば、 $\text{Li}_{1.2}\text{Al}_{0.2}\text{Ti}_{1.8}(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。ペロブスカイト構造を有する酸化物の一例としては、 $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 等が挙げられる。ガーネット型またはガーネット型類似構造を有する酸化物の一例としては、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。

[0054] 同様にして、ナトリウムイオンが伝導可能な固体電解質は、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であってよい。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、 $\text{Na}_x\text{M}_y(\text{PO}_4)_3$ ($1 \leq x \leq 2$ 、 $1 \leq y \leq 2$ 、Mは、Ti、Ge、Al、GaおよびZrから成る群から選ばれた少なくとも一種)が挙げられる。

[0055] 固体電解質は、結着剤および／または焼結助剤を含んでいてもよい。固体電解質に含まれる結着剤および／または焼結助剤は、例えば、上述の正極層および／または負極層に含まれ得る結着剤および／または焼結助剤と同様の材料から選択されてもよい。

[0056] 正極層と負極層との間に位置する固体電解質の厚みは特に限定されない。例えば、固体電解質の厚みは、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下であってよく、特に $1 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0057] (正極サブ集電層／負極サブ集電層)

正極層は、そのサブ層として正極サブ集電層を備えていてよい。同様にして、負極層も、そのサブ層として負極サブ集電層を備えていてよい。かかる場合、正極サブ集電層を構成する正極集電材および負極サブ集電層を構成する負極集電材としては、導電率が大きい材料を用いるのが好ましく、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。

[0058] 正極サブ集電層および負極サブ集電層はそれぞれ、外部と電氣的に接続するための電氣的接続部を有し、端子と電氣的に接続可能に構成されていてもよい。正極サブ集電層および負極サブ集電層はそれぞれ箔の形態を有してい

てもよい。しかしながら、一体焼結による電子伝導性向上および製造コスト低減の観点から、正極サブ集電層および負極サブ集電層は一体焼結の形態を有することが好ましい。

[0059] 正極サブ集電層および負極サブ集電層が焼結体の形態を有する場合、例えば、電子伝導性材料、結着剤および／または焼結助剤を含む焼結体として構成されてもよい。正極サブ集電層および負極サブ集電層に含まれる電子伝導性材料は、例えば、正極層および／または負極層に含まれ得る電子伝導性材料と同様の材料から選択されてもよい。正極サブ集電層および負極サブ集電層に含まれる結着剤および／または焼結助剤は、例えば、正極層および／または負極層に含まれ得る結着剤および／または焼結助剤と同様の材料から選択されてもよい。

[0060] 正極サブ集電層および負極サブ集電層の厚みは特に限定されない。正極サブ集電層および負極サブ集電層の各厚みは、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってよく、特に $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であってよい。

[0061] (絶縁材)

絶縁材は、電気を通さない材質、すなわち非導電性材から構成されるものを指す。特に限定されるものではないが、当該絶縁材は、例えばガラス材および／またはセラミック材等から構成されてもよい。

[0062] 絶縁材は正極層、負極層および外部端子を電氣的に絶縁するために形成され得るもので、固体電池積層体における所望の位置に設けてもよい。例えば、正極層および／または負極層と、外部端子との間に位置するように絶縁材を設けてもよい。

[0063] 当該絶縁材として、例えばガラス材が選択されてよい。特に限定されるものではないが、ガラス材は、ソーダ石灰ガラス、カリガラス、ホウ酸塩系ガラス、ホウケイ酸塩系ガラス、ホウケイ酸バリウム系ガラス、ホウ酸亜塩系ガラス、ホウ酸バリウム系ガラス、ホウケイ酸ビスマス塩系ガラス、ホウ酸ビスマス亜鉛系ガラス、ビスマスケイ酸塩系ガラス、リン酸塩系ガラス、アルミノリン酸塩系ガラス、および、リン酸亜塩系ガラスからなる群から選択

される少なくとも一種を挙げることができる。また、特に限定されるものではないが、セラミック材は、酸化アルミニウム (Al_2O_3)、窒化ホウ素 (BN)、二酸化ケイ素 (SiO_2)、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、酸化ジルコニウム (ZrO_2)、窒化アルミニウム (AlN)、炭化ケイ素 (SiC) およびチタン酸バリウム ($BaTiO_3$) からなる群から選択される少なくとも一種を挙げることができる。

[0064] (保護層)

固体電池には保護層が設けられてもよい。そのような保護層は、一般に固体電池の最外側に形成され得るもので、電氣的、物理的および／または化学的に保護するためのものである。保護層を構成する材料としては絶縁性、耐久性および／または耐湿性に優れ、環境的に安全であることが好ましい。例えば、ガラス、セラミックス、熱硬化性樹脂および／または光硬化性樹脂等を用いることが好ましい。

[0065] (外部端子)

固体電池には、一般に外部端子が設けられている。特に、固体電池積層体の対向する側面に正極端子および負極端子がそれぞれ設けられている。つまり、固体電池の側面に正負極の端子が対を成すように設けられている。より具体的には、正極層と接続された正極側の端子と、負極層と接続された負極側の端子とが対を成すように設けられている。そのような端子は、導電率が大きい材料を用いることが好ましい。端子の材質としては、特に制限するわけではないが、銀、金、プラチナ、アルミニウム、銅、スズおよびニッケルから成る群から選択される少なくとも一種を挙げることができる。

[0066] [本発明の固体電池の特徴]

本発明の固体電池は、固体電池積層体を構成する電極層（すなわち、正極層および負極層の少なくとも一方の電極層）の構成の点で特徴を有する。

[0067] より具体的には、固体電池積層体の少なくとも1つの電極層において、電極活物質を含んで成る端子接触端部が外部端子と直接接している。また、かかる電極層における非端子接触端部の厚み寸法は、当該電極層の中央部の厚

み寸法に対して小さくなっている。

- [0068] 本明細書でいう「端部」とは、電極層のエッジ近傍の部分を指す。ここで電極層のエッジとは、電極層の最外縁のことを指しており、固体電池の平面視でいえば電極層の最外輪郭（図1でいえば点線部分）を指す。具体的には、「端部」とは、電極層において、そのエッジから200 μ mまでの部分を指す。
- [0069] 本明細書でいう「端子接触端部」とは、電極層において外部端子と直接的に接する端部を指し、「非端子接触端部」とは、それ以外の端部（すなわち、外部端子と直接的に接していない端部）を指す。また、「中央部」とは、電極層における「端部」以外の部分を指す。
- [0070] 本明細書でいう「端部の厚み寸法」または「中央部の厚み寸法」とは、電極層における「端部」または「中央部」における厚み寸法の平均値を指す。
- [0071] 例えば「端部の厚み寸法」とは、電極層のエッジから0 μ m以上200 μ m以下の範囲における少なくとも2点の位置の厚み寸法の平均値であってよい。具体的には、負極層のエッジから0 μ m以上50 μ m未満の範囲における任意の位置の厚み寸法と、エッジから50 μ m以上200 μ m以下の範囲における任意の位置の厚み寸法との平均値であってよい。
- [0072] また、例えば「中央部の厚み寸法」とは、電極層のエッジから200 μ m以上1mm以下の範囲の部分における少なくとも2点の位置の厚み寸法の平均値であってよい。
- [0073] 本発明の固体電池では、固体電池積層体を構成する電極層の少なくとも1つにおいて、電極活物質を含んで成る端子接触端部が外部端子と直接接している。より具体的には、電極活物質を含んで成る端子接触端部が、当該電極活物質を含む部分を介して外部端子と直接接している。これによって、端子接触端部における電極活物質を充放電反応に寄与させ、電極層の端子接触端部をより膨張収縮させることができる。
- [0074] 換言すれば、各電極層における直接対向する部分の活物質のみならず、略対向する部分の活物質を充放電反応に寄与させることができ、固体電池にお

ける電池容量を高めることができる。

[0075] 特定の理論に拘束される訳ではないが、上述のように電極層端部の充放電反応への寄与は、電極層における中央部と端部との電位差を小さくする駆動力に起因するものと考えられる。より具体的には、電極層における中央部が充電または放電されると、中央部と端部との電位差が生じ、かかる電位差を駆動力として充放電反応が進行すると考えられる。

[0076] 電極層における非端子接触端部の厚み寸法は、当該電極層の中央部の厚み寸法に対して小さくなっている。例えば、電極層における中央部の厚み寸法に対する非端子接触端部の厚み寸法の比が、0.95以下になっている。これによって、電極層において、中央部に比して膨張量または収縮量が小さくなり得る非端子接触端部の部分を減じることができる。

[0077] 電極層を上述のような構成とすることで、かかる電極層における充放電反応をより均一化することができ、電極層の中央部と端部との体積変化量の差を低減することができる。換言すると、上記構成を有する各電極層では充放電時に体積変化量がより均一化し得るので、当該電極層における割れおよび／または剥離などを抑制することができる。

[0078] 本発明の固体電池における電極層の端子接触端部は、特に外部端子と直接接する部分に充放電反応に寄与し得る電極活物質を含んでいることから、固体電池における電池容量を高めることができる。したがって、非端子接触端部の厚み寸法を小さくしたとしても、電池容量を減じることなく（または電池容量を高めつつ）、電極層における充放電反応をより均一化できる。

[0079] 本発明の固体電池における電極層の非端子接触端部は、当該電極層の中央部に対して厚み寸法が小さくなっている。これは、一般的に電極間距離が小さい端部にて、電極間距離を大きくとることができることを意味しており、膨張に伴う電極層間の接触に起因した短絡をより効果的に防止できる。

[0080] 図2に示す例示態様でいえば、固体電池500の断面視（図1におけるb-b'線に沿った断面）において、負極層10Bの負極活物質を含む端子接触端部10B₁は、外部端子40Bと直接接している。つまり、端子接触端部

10B₁と外部端子40Bとの間には絶縁部などは存在していない。また、かかる負極層10Bの非端子接触端部10B₂の厚み寸法は、当該負極層10Bの中央部の厚み寸法に対して小さくなっている。

[0081] 負極層10Bの端子接触端部10B₁は、電極積層方向にて正極層10Aの非端子接触端部10A₂に略対向している。つまり、図2に示すような固体電池の断面視において、電極積層方向から僅かにずれて斜めに負極層10Bの端子接触端部10B₁と正極層10Aの非端子接触端部10A₂とが対向している。端子接触端部10B₁は、負極活物質を含んでいるため、非端子接触端部10A₂との間でイオン（例えば、リチウムイオン）伝導が生じ、膨張収縮が生じ得る。

[0082] さらに、負極層10Bの非端子接触端部10B₂は、電極積層方向にて正極層10Aの端子接触端部10A₁に略対向している。つまり、図2に示すような固体電池の断面視において、電極積層方向から僅かにずれて斜めに負極層10Bの非端子接触端部10B₂と正極層10Aの端子接触端部10A₁とが対向している。端子接触端部10A₁は、図示するようにサブ集電層30Aのみが延在する部分を含んでいる。そのため、端子接触端部10A₁は、組成的に活物質含有量が少なくなり得、および／または構造的に厚み寸法が小さくなり得る（すなわち、非端子接触端部10B₂との離間距離が大きくなり得る）。

[0083] ここで、負極層10Bにおける非端子接触端部10B₂は、中央部に対して厚み寸法が小さくなっている。これによって、非端子接触端部10B₂における中央部に比して体積変化が相対的に小さく成り得る部分（すなわち、充放電反応が小さくなり得る部分）を減じることができる。また、非端子接触端部10B₂と端子接触端部10A₁との離間距離をより大きくすることができ、特に電極層端部で生じ得る膨張収縮に起因する正極層および負極層の接触による短絡（例えば微短絡）を防止することができる。

[0084] 上述のような構成とすることで、負極層10Bにおける充放電反応をより均一化でき、結果として生じる負極層の体積変化量をより均一化することが

できる。したがって、そのような電極層に起因した割れおよび／または剥離などを抑制することができる。

[0085] 本発明の電極層における非端子接触端部は、電極サブ活物質層11から成る電極層10の断面視において、そのエッジ10_Eに向かって厚み寸法を漸次減じるようになってよい。つまり、固体電池の断面視にて、電極層における非端子接触端部の厚み寸法が、その電極層のエッジに向かって漸次的に小さくなっていてよい。これは、非端子接触端部の厚みが、その外側へと向かうにつれ（例えば、非端子接触端部に相対的に近位する外部端子に近づくにつれ）漸次的に小さくなってよいことを意味している。漸次的に小さくなる非端子接触端部の輪郭（即ち、固体電池の断面視における輪郭）は、直線状を成していてもよく（図3A参照）、曲線状を成していてもよく（図3B参照）、または、段階的に小さくなるようなステップ状を成していてもよい（図3C参照）。同一の非端子接触端部の形状において、直線状と曲線状とが混在していてもよい。このように電極層の非端子接触端部の厚み寸法が漸次的に小さくなることによって、電極積層方向にて隣り合う電極層の電極活物質が存在しない部分（例えば、端子接触端部）との離間距離をより大きくできる。

[0086] 非端子接触端部は、電極積層方向における両側から電極層10のエッジ10_Eに向かって先細るように、厚み寸法が小さくなる形状であってもよい（図3D～I参照）。つまり、図示するような断面視において、上側および下側の双方から電極層10のエッジ10_Eに向かって非端子接触端部の厚みが減じるように（例えば漸次的又は段階的に減じるように）なっていてよい。そのような形状とすることで、電極積層方向の両側にて隣り合う電極層の電極活物質が存在しない部分との離間距離をより効果的に大きくできる。よって、電極層における充放電反応をより均一化できる。また、充放電時における電極層間の接触に起因した短絡の発生を特に防止し易くなる。さらに、固体電池の断面視における構成を略対称形状とすることができ、構造安定性をより高めることができる。

- [0087] 非端子接触端部は、固体電池の断面視において、複数のサブ凸部に分割されていてよい。かかる場合、その複数のサブ凸部のそれぞれが、電極層10のエッジに向かって先細るように、厚み寸法が小さくなる形状を有してよい(図3H参照)。また、電極層10は、そのエッジに向かって先細る非端子接触端部を有すると共に、2つ電極サブ活物質層11間にサブ集電層40が介在する構成を有していてもよい(図3I参照)。
- [0088] 上述のような電極層の非端子接触端部の形状は、固体電池積層体の任意の断面において形成されていてよい。例えば、図1におけるa-a'線に沿った断面において、かかる非端子接触端部の形状が形成されていてよい。それに代えて又はそれに加えて、電極層の非端子接触端部は、一对の外部端子が対向する方向に沿って切り取った断面において形成されていてよい。図示する例示態様でいえば、図1におけるb-b'線に沿った断面において、かかる非端子接触端部の形状が形成されていてよい。
- [0089] 一実施形態では、電極層において、中央部の厚み寸法に対する非端子接触端部の厚み寸法の比は、当該非端子接触端部における電極層のエッジから100 μm の位置で0.5以上0.95以下であり、かかる電極層のエッジから10 μm の位置で0.05以上0.5以下である。
- [0090] 図2に示す例示態様でいえば、負極層10Bにおいて、中央部の厚み寸法(T_1)に対して、負極層エッジ10B_Eから100 μm の位置(D_2 に相当)の厚み寸法(T_2)の比が0.5以上0.95以下になっている。かかる比が、0.5以上であると、電池容量をより効果的に保持することができ、0.95以下であると、充放電における反応量が小さく成り得る部分の活物質質量を減じ、電極層における体積変化量の差を特に低減することができる。電極層における充放電反応の均一化の観点から、かかる厚み比は、0.6以上0.9以下であることが好ましく、例えば0.7以上0.85以下である。かかる厚み比をそのような範囲内とすることで、電極層における充放電反応をより均一化し、電池容量を特に向上することができる。
- [0091] また、負極層10Bにおいて、中央部の厚み寸法(T_1)に対して、エッジ

10B_Eから10μmの位置(D₃に相当)の厚み寸法(T₃)の比が0.05以上0.5以下になっている。かかる比が、0.05以上であると、電池容量をより効果的に保持することができ、0.5以下であると、充放電における反応量が小さく成り得る部分の活物質量を減じ、電極層における体積変化量の差を特に低減することができる。電極層における充放電反応の均一化の観点から、かかる厚み比は、0.1以上0.4以下であることが好ましく、例えば0.15以上0.3以下である。かかる厚み比をそのような範囲内とすることで、電極層における充放電反応をより均一化し、電池容量を特に向上することができる。

[0092] 一実施形態では、電極層における端子接触端部の厚み寸法は、当該電極層の中央部の厚み寸法に対して小さくなっている。図4に示す例示態様でいえば、固体電池500の断面視において、負極層10Bにおける端子接触端部10B₁の厚み寸法は、当該負極層10Bの中央部の厚み寸法に対して小さくなっている。負極層10Bにおいて、端子接触端部10B₁の厚み寸法を中央部に対して小さくすることで、電極層において、中央部に比して膨張量または収縮量が小さくなり得る端子接触端部の部分を減じることができる。

[0093] 端子接触端部の形状は、上述した非端子接触端部の形状と同様であってよい(図3A~I参照)。これにより、負極層10Bにおける充放電反応をより均一化でき、結果として生じる体積変化量を特に均一化することができるので、固体電池積層体を構成する電極層における割れおよび/または剥離などを特に抑制することができる。例えば、固体電池の断面視において、電極層の端子接触端部が、電極積層方向における両側から、端子接触端部における電極層のエッジに向かって先細る形状を有してよい(図3D~I参照)。つまり、図示するような断面視において、上側および下側の双方から電極層のエッジに向かって端子接触端部の厚みが減じるように(例えば漸次的又は段階的に減じるように)なっていてよい。そのような形状とすることで、電極積層方向の両側にて隣り合う電極層の電極活物質が存在しない部分との離間距離をより効果的に大きくとることができる。よって、充放電時にお

ける電極層間の接触による短絡の発生を特に防止し易くなる。

[0094] ある好適な一態様では、電極層において端子接触端部および非端子接触端部の双方が漸次先細る形状を有してよい。つまり、固体電池の断面視において、電極層の端子接触端部および非端子接触端部の双方が電極層の外側に向かって（より具体的には、例えば外部端子が対向する方向における外側へと）漸次先細る形状を有してよい。このように端子接触端部および非端子接触端部の双方が漸次先細る形状を有する場合、充放電反応時の電極層の中央部と端部との体積変化量の差をより効果的に低減することができ、電極層における割れおよび／または剥離などをより効果的に抑制できる。なお、図4に示すように、負極層10Bの端子接触端部10B₁は、電極積層方向にて、正極層10Aと負極端子40Bとの間に介在する絶縁部201に対して対向している。絶縁部201は、固体電解質および／または絶縁材で構成され、充放電反応に対する寄与は小さくなり得るので、負極層10Bの端子接触端部が漸次先細る形状を有することは、当該端子接触端部における電極活物質の有効利用にもつながり得る。

[0095] 一実施形態では、電極層において、中央部の厚み寸法に対する端子接触端部の厚み寸法の比は、当該端子接触端部における電極層のエッジから100 μm の位置で0.5以上0.95以下であり、かかる電極層のエッジから10 μm の位置で0.05以上0.5以下である。かかる厚み比をそのような範囲内とすることで、上述した非端子接触端部の厚み比と同様に、電池容量をより効果的に保持しつつ（または高めつつ）、電極層における体積変化量の差を特に低減できる。

[0096] 一実施形態では、本発明に係る端子接触端部および非端子接触端部を有する電極層は複数形成されていてよい。かかる端部を有する電極層が複数あることで、固体電池内部における充放電反応をより均一化し易くなる。例えば、かかる端部を有する電極層は、すべての電極層の数に対して半数以上形成されていてよく、1つ例示すると3/4以上形成されていてよい。

[0097] 一実施形態では、正極層および負極層の双方が、本発明に係る端子接触端

部および非端子接触端部を有する電極層である。そのような構成とすることで、充放電反応に寄与し得る電極活物質の量を増加させ、電池容量をより大きくすることができる。

[0098] 図5Aに示す例示態様でいえば、負極層10Bにおける負極活物質を含む端子接触端部10B₁は、外部端子40Bと直接接している。また、かかる負極層10Bにおける非端子接触端部10B₂の厚み寸法は、当該負極層10Bの中央部の厚み寸法に対して小さくなっている。

[0099] 同様に、正極層10Aにおける正極活物質を含む端子接触端部10A₁は、外部端子40Aと直接接している。また、かかる正極層10Aにおける非端子接触端部10A₂の厚み寸法は、当該正極層10Aの中央部の厚み寸法に対して小さくなっている。

[0100] 上述の態様において、電極層における端子接触端部の厚み寸法が、当該電極層の中央部の厚み寸法に対して小さくなってもよい。図5Bに示す例示態様でいえば、負極層10Bにおける端子接触端部10B₁の厚み寸法が当該負極層10Bの中央部の厚み寸法に対して小さくなっている。また、正極層10Aにおける端子接触端部10A₁の厚み寸法も当該正極層10Aの中央部の厚み寸法に対して小さくなっている。

[0101] 正極層となる電極層においても、その非端子接触端部の厚み寸法が、漸次的に小さくなってよい。つまり、固体電池の断面視にて、正極層となる電極層における非端子接触端部の厚み寸法が、その電極層のエッジに向かって漸次的に小さくなってよい。このように漸次的に小さくなる非端子接触端部の輪郭（即ち、固体電池の断面視における輪郭）は、直線状を成してよく、曲線状を成していてもよく、または、段階的に小さくなるステップ状を成していてもよい。このように電極層の非端子接触端部の厚み寸法が漸次的に小さくなることで、電極積層方向にて隣り合う電極層の電極活物質が存在しない部分（例えば、端子接触端部）との離間距離をより効果的に大きくすることができる。

[0102] 一実施形態では、固体電池積層体を構成する正極層および負極層の少なく

とも一方が集電層レス構造を有している。つまり、そのような電極層が、サブ層として集電層を備えずに電極活物質を含んで成るか、あるいは、集電層を備えずに電極活物質および固体電解質を含んで成っていてよい。例えば、非端子接触端部の厚み寸法が中央部の厚み寸法に対して小さくなっている電極層が集電層レス構造を有していてよい。これにより、充放電時に電極層の体積変化量の差が小さくなる効果がより顕著になり得る。

[0103] 一実施形態では、正極層および負極層はリチウムイオンを吸蔵放出可能な層であり、固体電解質を介してリチウムイオンが正極層と負極層との間で移動して電池の充放電が行われる。このようなリチウムイオン固体電池は電池容量が大きいため、充放電時における電極層内の体積変化量がより不均一に成り得る。リチウムイオン固体電池において、本発明に係る電極層の形状とすることで、より大きい電池容量を保持しつつ、充放電時における電極層の割れや剥離などを抑制しやすくなる。

[0104] 一実施形態では、負極層が、グラファイト、リチウム合金およびリチウム含有化合物から成る群から選択される少なくとも一種を含んで成る。そのような負極活物質を含んで成ることで、電池容量をより大きくすることができる。

[0105] 本明細書の固体電池における構造は、イオンミリング装置（日立ハイテック社製 型番IM4000PLUS）によって断面を切り出し、研磨により表面を整えることで露出させた電極層断面を、電界放出型走査電子顕微鏡（FE-SEM）（日立ハイテック社製 型番S-4800）によって撮影した画像から観察するものであってよい。本明細書でいう電極層の端部形状は、上述した方法により取得した画像から観察されるものであってよい。また、電極層における各ポイントにおける距離および厚みは、同様に上記画像から得られるものであってもよい。

[0106] 本発明に係る固体電池は、電池を構成する各層（材料）が積層して成る積層型固体電池であり、スクリーン印刷法等の印刷法、グリーンシートを用いるグリーンシート法、またはそれらの複合法を通じて製造することができる

。それゆえ、電池を構成する各層は焼結体から成っている。好ましくは、正極層、負極層および固体電解質のそれぞれが互いに一体焼結されている。つまり、固体電池積層体は、焼成一体化物を成しているといえる。

[0107] 本発明の固体電池では、上述のような焼成一体化物において、少なくとも1つの電極層が、電極活物質を含んで成る端子接触端部と、厚み寸法が電極層の中央部の厚み寸法に対して小さい非端子接触端部とを有する。

[0108] [固体電池の製造方法]

本発明の固体電池は、上述したように、スクリーン印刷法等の印刷法、グリーンシートを用いるグリーンシート法、またはそれらの複合法により製造することができる。以下、本発明の理解のために印刷法およびグリーンシート法を採用する場合について詳述するが、本発明は当該方法に限定されない。

[0109] (固体電池積層前駆体の形成工程)

本工程では、正極活物質層用ペースト、負極活物質層用ペースト、固体電解質ペースト、集電層用ペースト、絶縁材ペーストおよび保護層用ペーストなどの数種類のペーストをインクとして用いる。つまり、ペーストを印刷法で塗布することを通じて支持基体上に所定構造のペーストを形成する。

[0110] 印刷に際しては、所定の厚みおよびパターン形状で印刷層を順次、積層することによって、所定の固体電池の構造に対応する固体電池積層前駆体を基体上に形成することができる。パターン形成方法の種類は、所定のパターンを形成可能な方法であれば、特に限定されないが、例えば、スクリーン印刷法およびグラビア印刷法などのうちのいずれか1種類または2種類以上を用いてパターン形成してよい。

[0111] ペーストは、正極活物質、負極活物質、電子伝導性材料、固体電解質材料、集電層材料、絶縁材、結着剤および焼結助剤から成る群から適宜選択される各層の所定の構成材料と、有機材料を溶媒に溶解した有機ビヒクルとを湿式混合することによって作製することができる。正極活物質層用ペーストは、例えば、正極活物質、電子伝導性材料、固体電解質材料、結着剤、焼結助

剤、有機材料および溶媒を含む。負極活物質層用ペーストは、例えば、負極活物質、電子伝導性材料、固体電解質材料、結着剤、焼結助剤、有機材料および溶媒を含む。固体電解質ペーストは、例えば、固体電解質材料、結着剤、焼結助剤、有機材料および溶媒を含む。集電層用ペーストは、電子伝導性材料、結着剤、焼結助剤、有機材料および溶媒を含む。保護層用ペーストは、例えば、絶縁材、結着剤、有機材料および溶媒を含む。絶縁材ペーストは、例えば絶縁材、結着剤、有機材料および溶媒を含む。

[0112] ペーストに含まれる有機材料は特に限定されないが、ポリビニルアセタール樹脂、セルロース樹脂、ポリアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂およびポリビニルアルコール樹脂などから成る群から選択される少なくとも1種の高分子材料を用いることができる。溶媒の種類は、特に限定されないが、例えば、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、トルエン、テルピネオールおよびN-メチルピロリドン等の有機溶媒のうちのいずれか1種類または2種類以上である。

[0113] 湿式混合ではメディアを用いることができ、具体的には、ボールミル法またはビスコミル法等を用いることができる。一方、メディアを用いない湿式混合方法を用いてもよく、サンドミル法、高圧ホモジナイザー法またはニーダー分散法等を用いることができる。

[0114] 支持基体は、各ペースト層を支持可能な支持体であれば、特に限定されないが、例えば、一面に離型処理が施された離型フィルムなどである。具体的には、ポリエチレンテレフタレート等の高分子材料から成る基体を用いることができる。各ペースト層を基体上に保持したまま焼成工程に供する場合には、基体は焼成温度に対して耐熱性を呈するものを使用してよい。

[0115] 塗布したペーストを、30℃以上50℃以下に加熱したホットプレート上で乾燥させることで、基体（例えばPETフィルム）上に所定の形状、厚みを有する正極層グリーンシート、負極層グリーンシート、固体電解質グリーンシート、絶縁部グリーンシートおよび／または保護層グリーンシート等をそれぞれ形成する。

[0116] 次に、各グリーンシートを基体から剥離する。剥離後、積層方向に沿って、一方の電池構成単位の各構成要素のグリーンシートを順に積層することで固体電池積層前駆体を形成する。積層後、電極グリーンシートの側部領域にスクリーン印刷により固体電解質、絶縁部および／または保護層などを供してもよい。得られた固体電池積層前駆体を、例えば厚み方向に圧力をかけながら、80℃以上150℃以下に加熱することにより、各構成要素を圧着させてよい。

[0117] (焼成工程)

焼成工程では、固体電池積層前駆体を焼成に付す。あくまでも例示にすぎないが、焼成は、酸素ガスを含む窒素ガス雰囲気中または大気中で、例えば200℃以上500℃以下にて有機材料を除去した後、窒素ガス雰囲気中または大気中で、例えば300℃以上500℃以下で加熱することで実施する。焼成は、積層方向（場合によっては積層方向および当該積層方向に対する垂直方向）で固体電池積層前駆体を加圧しながら行ってよい。そのような焼成を経ることによって、固体電池積層体が形成される。

[0118] (外部端子の形成工程)

例えば、導電性接着剤を用いて固体電池積層体に正極端子を接着させると共に、例えば、導電性接着剤を用いて固体電池積層体に負極端子を接着させる。これにより、正極端子および負極端子のそれぞれが固体電池積層体に取り付けられるため、固体電池が完成する。

[0119] (本発明における特徴部分の作製について)

本発明に係る電極層における厚み寸法が中央部に対して小さい端部形状は、同一の電極層の断面視において、少なくとも非端子接触端部の厚み寸法が、中央部の厚み寸法よりも小さくなっている形状であれば、いずれの方法で形成されてもよい。

[0120] 一例として、スクリーン印刷法において、電極層の中央部に適用するメッシュ径に対して、非端子接触端部に適用するメッシュ径がより小さいスクリーン版を用いて形成してよい。ある好適な態様では、電極層のエッジに向け

てメッシュ径が漸次的または段階的に小さくなるようなスクリーン版を非端子接触端部に適用して形成する。別の例として、印刷法において、電極層のエッジに向けて膜厚が薄くなるように電極層用ペーストの粘度を調整してもよい（例えば、塗布端がたれるようにペーストを低粘度に調整してもよい）。

[0121] さらに、印刷法における電極層および固体電解質（または絶縁材）のペーストを塗布する順序によって、電極層における厚み寸法が中央部に対して小さい端部形状を形成することができる。一例として、低粘度の電極層用ペーストを用いて、基層に対して塗布端の膜厚を薄くするように塗布することでかかる端部形状を形成してよい。または、低粘度の固体電解質ペーストを塗布することで、例えばテーパ形状の輪郭を備える凹み部分を有する基層を形成し、かかる凹み部分に電解層用ペーストを塗布することでかかる端部形状を形成してもよい。

[0122] 以下、図6および図7に示す例示態様に基づいて、固体電池の製造方法を具体的に説明する。

[0123] 固体電池を製造するためには、例えば、以下で説明するように、正極グリーンシートの形成工程、負極グリーンシートの形成工程、固体電池積層体の形成工程、ならびに正極端子および負極端子の形成工程が行われる。なお、本例示態様において、正極層は正極サブ活物質層およびサブ集電層から成り、負極層は負極サブ活物質層のみから成る構成の固体電池の断面（図2参照）に基づいて説明する。

[0124] （正極グリーンシートの形成）

最初に、固体電解質と、溶媒と、必要に応じて結着剤などを互いに混合することにより、固体電解質ペーストを調製する。続いて、基体50の一面に固体電解質ペーストを塗布することにより、固体電解質20を形成する（図6A参照）。

[0125] 次いで、上記形成した固体電解質20上に、固体電解質20（または絶縁部）が凹型となるように、固体電解質ペースト、または絶縁材と、溶媒と、

必要に応じて結着剤などを互いに混合することにより調整した絶縁材ペーストを塗布する。この際、一方の端部はこの後に塗布する電極層と同一の高さとなるよう厚く塗布し、もう一方の端部は、かかる一方の端部よりも薄く塗布する（図6B参照）。

[0126] 次いで、正極活物質と、溶媒と、必要に応じて結着剤などを互いに混合することにより、正極活物質層用ペーストを調製する。続いて、パターン形成方法を用いて、固体電解質20の凹み部分に正極活物質層用ペーストを塗布することで、正極サブ活物質層11Aを形成する（図6C参照）。

[0127] 次いで、電子伝導性材料と、溶媒と、必要に応じて結着剤などを互いに混合することにより、集電層用ペーストを調製する。続いて、パターン形成方法を用いて、正極サブ活物質層11Aおよび固体電解質20（または絶縁部）の一方の端部上に集電層用ペーストを塗布することで、正極サブ集電層30Aを形成する（図6D参照）。

[0128] 次いで、正極サブ集電層30A上に正極活物質層用ペーストを塗布することで、正極サブ活物質層11Aを形成する。この際、正極サブ集電層30A表面の一方の端部には正極活物質層用ペーストを塗布しないようにして、かかる端部が凹み部となるように正極サブ活物質層11Aを形成する（図6E参照）。

[0129] 最後に、端部の凹み部（すなわち、正極サブ集電層30A表面上）に、固体電解質ペーストまたは絶縁材ペーストを塗布する（図6F参照）。これにより、これにより、正極サブ活物質層11Aおよび正極サブ集電層30Aから成る正極層10A、ならびに固体電解質20（および絶縁部）が形成された正極グリーンシートが得られる。

[0130] （負極グリーンシートの形成）

最初に、上記した手順により、基体50の一面に固体電解質20を形成する（図7A参照）。かかる固体電解質20表面の一方の端に、スクリーン印刷版のメッシュ径を調整して固体電解質ペーストまたは絶縁材ペーストを塗布することにより、厚みがエッジに向けて漸次的に厚い凹み部分を有する固

体電解質 20（または絶縁部）を形成する（図 7 B 参照）。

[0131] 次いで、負極活物質と、溶媒と、必要に応じて負極活物質結着剤などを互いに混合することにより、負極活物質層用ペーストを調製する。続いて、パターン形成方法を用いて、固体電解質 20 の凹み部分に、スクリーン印刷版のメッシュ径を調整して負極活物質層用ペーストを塗布することで、厚みがエッジに向けて漸次的に薄い負極層 10 B を形成する（図 7 C 参照）。

[0132] 最後に、負極層 10 B の側方を埋めるように固体電解質ペーストまたは絶縁材ペーストを塗布することで、固体電解質 20（または絶縁部）を形成する（図 7 D 参照）。これにより、負極層 10 B および固体電解質 20（および絶縁部）が形成された負極グリーンシートが得られる。ここで、負極層 10 B は、その一方の端部（すなわち、非端子接触端部）が、電極積層方向における両側から、該電極層のエッジに向かって先細る形状を有する。

[0133] （固体電池積層体の形成）

最初に、基体から剥離された負極グリーンシートと、正極グリーンシートとをこの順に交互に積層させる。ここでは、例えば、3つの負極グリーンシートと2つの正極グリーンシートとを交互に積層させる。

[0134] 次いで、固体電解質の形成手順と同様の手順により、積層された負極グリーンシート上に固体電解質を形成する。これにより、固体電池積層前駆体が形成される。

[0135] 最後に、固体電池積層前駆体を加熱する。加熱に際しては、固体電池積層前駆体を構成する一連の層が焼結されるように加熱温度を設定する。加熱時間などの他の条件は、任意に設定可能である。

[0136] 加熱処理により、固体電池積層前駆体を構成する一連の層が焼結されるため、その一連の層が熱圧着される。よって、固体電池積層体が形成される。

[0137] （外部端子の形成）

導電性接着剤を用いて固体電池積層体に正極端子を接着させると共に、導電性接着剤を用いて固体電池積層体に負極端子を接着させる。これにより、正極端子および負極端子のそれぞれが固体電池積層体に取り付けられるため

、固体電池が完成する。

実施例

[0138] 本発明の効果を確認すべく、以下の通り固体電池サンプルの作製および評価を行った。

[0139] [固体電池サンプルの作製]

まず、以下で説明する手順により、固体電池サンプルを作製した。

[0140] (正極グリーンシートの形成)

最初に、固体電解質（酸化物ガラスである $60\text{Li}_2\text{O}-10\text{SiO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3$ ）と、電解質結着剤（アクリル樹脂）と、溶媒（酢酸ブチル）とを互いに混合したのち、ジルコニアボール（直径：5 mm）を用いて混合物を攪拌（攪拌時間：4時間）することで固体電解質ペーストを調整した。この際、固体電解質と電解質結着剤との混合比（重量比）を70：30とし、混合物中における固形分の濃度を30重量%とした。

[0141] 得られた固体電解質ペーストを、離型剤が塗工されている基体上（PETフィルム：東レ株式会社製）に塗布したのち、かかる電解質ペーストを80℃にて乾燥させることで、固体電解質グリーンシートを作製した。

[0142] 次に、正極活物質としてコバルト酸リチウム（ LiCoO_2 ）、固体電解質として酸化物ガラス（ $60\text{Li}_2\text{O}-10\text{SiO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3$ ）、正極結着剤としてアクリル樹脂、溶媒としてテルピネオールを、攪拌機を用いて1時間攪拌することによって、正極活物質層用ペーストを調製した。各々の材料の比率は、活物質：固体電解質：結着剤＝70：20：10（重量%）とし、固形分濃度は60%とした。

[0143] 導電材として炭素材料、固体電解質として酸化物ガラス（ $60\text{Li}_2\text{O}-10\text{SiO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3$ ）、正極結着剤としてアクリル樹脂、溶媒としてテルピネオールを、攪拌機を用いて1時間攪拌することによって、集電層用ペーストを調製した。各々の材料の比率は、導電材：固体電解質：結着剤＝70：20：10（重量%）とし、固形分濃度は60%とした。

[0144] 絶縁材としてアルミナ（ Al_2O_3 ）、固体電解質として酸化物ガラス（6

0Li₂O-10SiO₂-30B₂O₃)、負極結着剤としてアクリル樹脂、溶媒としてテルピネオールを、攪拌機を用いて1時間攪拌することによって、絶縁材ペーストを調製した。各々の材料の比率は、絶縁材：固体電解質：結着剤=70：20：10（重量%）とし、固形分濃度は60%とした。

[0145] 次いで、固体電解質グリーンシート上にスクリーン印刷法を用いて正極活物質層用ペーストを塗布したのち、80℃にて乾燥させることにより正極サブ活物質層をグリーンシートに形成した。さらに、スクリーン印刷法にて絶縁材ペースト、集電層用ペースト、正極活物質層用ペーストを塗布した後、80℃にて乾燥させた。この際、正極層（すなわち、正極サブ活物質層および正極サブ集電層）と正極端子を形成する面との間に絶縁部が介在するように絶縁材ペーストを塗布した。これにより、正極サブ活物質層および正極サブ集電層から成る正極層、固体電解質および絶縁材が形成された正極グリーンシートを得た。

[0146] （負極グリーンシートの形成）

負極活物質としてグラファイト、固体電解質として酸化物ガラス（60Li₂O-10SiO₂-30B₂O₃）、負極結着剤としてアクリル樹脂、溶媒としてテルピネオールを、攪拌機を用いて1時間攪拌することによって、負極活物質層用ペーストを調製した。各々の材料の比率は、活物質：固体電解質：結着剤=70：20：10（重量%）とし、固形分濃度は60%とした。

[0147] 次いで、上述の方法で調整した負極活物質層用ペーストを、固体電解質グリーンシート上にスクリーン印刷法を用いてペーストを塗布したのち、80℃にて乾燥させることによって、負極サブ活物質層をグリーンシートに形成した。さらに、スクリーン印刷法にて絶縁材ペーストを塗布した後、80℃にて乾燥させた。この際、負極層（すなわち、負極サブ活物質層）と負極端子を形成する面との間に絶縁部が介在するように絶縁材ペーストを塗布した。これにより、負極サブ活物質層、固体電解質および絶縁材が形成された負極グリーンシートを得た。

[0148] (固体電池積層体の形成)

複数の固体電解質グリーンシートを積層したのち、上述の方法にて作製した負極グリーンシート13枚、正極グリーンシート12枚を交互に積層し(総積層24層)、さらにその上に複数の固体電解質グリーンシートを積層した。次いで、厚み方向に圧力をかけながら100℃に加熱することによって、各グリーンシートが圧着された固体電池積層体を得た。

[0149] 次いで、酸素ガスを含む窒素ガス雰囲気中において、300℃および10時間加熱して有機材料を除去した後、厚み方向に圧力をかけながら350℃および10分間加熱した。その後、冷却することで、焼結された固体電池積層体を得た。

[0150] (外部端子の形成)

導電性接着剤(熱硬化型銀ペースト)を用いて、固体電池積層体に正極端子を接着させると共に、同様の導電性接着剤を用いて固体積層体に負極端子を接着させた。これにより、正極端子および負極端子のそれぞれが固体電池積層体に取り付けられた固体電池サンプルを得た。

[0151] (実施例1~7)

実施例における固体電池サンプルは、上述した各構成部材の形成工程にしたがって作製した。すなわち、実施例における固体電池サンプルは、正極層が正極サブ活物質層およびサブ集電層から成り、負極層が負極サブ活物質層のみから成る構成の固体電池サンプル(図2参照)である。

[0152] 実施例における固体電池サンプルにおいて、図1のb-b'断面における負極層10Bの中央部の厚み寸法に対する非端子接触端部10B₂の厚み寸法が小さくなるように、スクリーン印刷版のメッシュ径を調整し、非端子接触端部10B₂の厚みがそれぞれ異なる負極層10Bを有する7つのサンプルを作製した(図2参照)。具体的には、非端子接触端部10B₂において、負極層の中央部の厚み寸法(T₁)に対して、負極層のエッジから100μmの位置の厚み寸法(T₂)の比が0.95以下となるように、また負極層のエッジから10μmの位置の厚み寸法(T₃)の比が0.50以下となるように、ス

クリーン印刷版のメッシュ径を調整した。

[0153] (比較例 1 ~ 3)

負極層を負極サブ活物質層および負極サブ集電層から成る構成とすること以外は、実施例における固体電池サンプルと同様にして3つの固体電池サンプルを作製した。かかる負極層は、正極グリーンシートの形成方法に基づいて、正極活物質層用ペーストを負極活物質層用ペーストに変更することによって作製した。正極グリーンシートおよび負極グリーンシートは、一様なメッシュ径を有するスクリーン印刷版によって作製した。

[0154] [固体電池の評価]

(電極層厚みの測定)

各固体電池サンプルの断面をイオンミリング装置によって切り出し、研磨し表面を整えることで固体電池の断面視断面(図1におけるb-b'断面)を露出させた。かかる断面をFE-SEMによって観察し、各サンプルにおける負極層の電極長さ寸法を計測した。

[0155] 次いで、得られた負極層の長さ寸法に基づいて、負極層の中央部(負極層のエッジから200 μ m以上1mm以下の範囲における2点の位置)、ならびに負極層の端部(負極層のエッジから100 μ mの位置、およびエッジから10 μ mの位置)における厚み寸法をそれぞれ測定した。得られた各厚み寸法について、負極層の中央部における2点の厚み寸法を平均化した厚み寸法を T_1 、負極層のエッジから100 μ mの位置の厚み寸法を T_2 、および負極層のエッジから10 μ mの位置の厚み寸法を T_3 とした。また、負極層の中央部の厚み寸法 T_1 に対する端部における各厚み寸法 T_2 および T_3 の比を、それぞれ電極厚み比 T_2/T_1 、 T_3/T_1 として算出した。

[0156] (充放電におけるクラック試験)

上述のようにして得た各固体電池サンプルについて、外部端子を通電用のリード線で接続した。まず、各サンプルを0.1Cの電流で電圧が4.2Vに到達するまで充電した後、4.2Vの電圧で電流が0.01Cに到達するまで充電した。次いで、2.0Vに至るまで電流0.1Cで放電した。この

とき得られた放電容量を、各サンプルの電池容量とした。ここで、比較例1サンプルの電池容量に対する各サンプルの電池容量の比を電池容量比として計算した。また、各サンプルの電池容量を基にし、上述の充放電条件を1サイクルとして50サイクルの充放電を行った。

[0157] 充放電サイクル後の各サンプルについて、X線CTおよび研磨によって負極層におけるクラックの有無を確認した。クラックの有無は、クラック検出数（クラックが発生したセル数／全試験セル数）として計測した。

[0158] 実施例サンプルおよび比較例サンプルについて、充放電におけるクラック試験を実施した結果を表1に示す。また、各サンプルの電池容量比と電極層厚み比との相関を図8（A）および図8（B）に示す。

[0159] [表1]

	電池容量比 (%)	電極層厚み比(-)		クラック 検出数
		T_2/T_1	T_3/T_1	
実施例1	101.4	0.83	0.20	0/30
実施例2	102.2	0.87	0.26	0/30
実施例3	100.7	0.93	0.28	0/30
実施例4	102.2	0.77	0.17	0/30
実施例5	99.3	0.93	0.37	0/30
実施例6	100.0	0.90	0.23	0/30
実施例7	100.7	0.67	0.12	0/30
比較例1	100.0	0.97	0.97	10/30
比較例2	97.8	1.07	1.03	8/30
比較例3	97.1	1.00	0.97	7/30

[0160] 表1に示すように、実施例において、いずれのサンプルにも電極層のクラックはみられなかった。一方、比較例において、すべてのサンプルで電極層にクラックが発生していた。したがって、本発明の固体電池において、充放電サイクルにおける電極層のクラック発生を好適に抑制できることが分かった。

[0161] また、比較例サンプルの電池容量に対して、実施例サンプルの電池容量がより大きい結果を示した。これは、実施例サンプルにおいて、負極サブ活物質層が外部端子と直接接する構成を有することで十分な活物質量が担保され得たこと、および／または非端子接触端部の形状によって固体電池内部のイ

オン伝導のバランスが向上され得たことに起因すると考えられる。したがって、本発明の固体電池では、電池容量を少なくとも保持、または向上させ得ることが分かった。

[0162] 以上、本発明の実施形態について説明してきたが、あくまでも典型例を例示したに過ぎない。従って、本発明はこれに限定されず、本発明の要旨を変更しない範囲において種々の態様が考えられることを当業者は容易に理解されよう。

[0163] 例えば、上記説明においては、図2などで例示される固体電池を中心に説明したが、本発明は必ずしもこれに限定されない。本発明では正極層と負極層と固体電解質とを備え、少なくとも1つの電極層が、電極活物質を含んで成る端子接触端部と、厚み寸法が電極層の中央部の厚み寸法に対して小さい非端子接触端部とを有するものであれば、どのようなものであっても同様に適用することができる。

産業上の利用可能性

[0164] 本発明の固体電池は、蓄電が想定される様々な分野に利用することができる。あくまでも例示にすぎないが、本発明の固体電池は、電気・電子機器などが使用される電気・情報・通信分野（例えば、携帯電話、スマートフォン、ノートパソコンおよびデジタルカメラ、活動量計、アームコンピューター、電子ペーパー、RFIDタグ、カード型電子マネー、スマートウォッチなどの小型電子機などを含む電気・電子機器分野あるいはモバイル機器分野）、家庭・小型産業用途（例えば、電動工具、ゴルフカート、家庭用・介護用・産業用ロボットの分野）、大型産業用途（例えば、フォークリフト、エレベーター、湾港クレーンの分野）、交通システム分野（例えば、ハイブリッド車、電気自動車、バス、電車、電動アシスト自転車、電動二輪車などの分野）、電力システム用途（例えば、各種発電、ロードコンディショナー、スマートグリッド、一般家庭設置型蓄電システムなどの分野）、医療用途（イヤホン補聴器などの医療用機器分野）、医薬用途（服用管理システムなどの分野）、ならびに、IoT分野、宇宙・深海用途（例えば、宇宙探査機、潜水調

査船などの分野) などに利用することができる。

符号の説明

- [0165] 10 : 電極層
- 10_E : 電極層のエッジ
- 10A : 正極層
- 10A₁ : 正極層の端子接触端部
 - 10A₂ : 正極層の非端子接触端部
- 10B : 負極層
- 10B₁ : 負極層の端子接触端部
 - 10B₂ : 負極層の非端子接触端部
 - 10B_E : 負極層のエッジ
- 11 : 電極サブ活物質層
- 11A : 正極サブ活物質層
 - 11B : 負極サブ活物質層
- 20 : 固体電解質
- 20I : 絶縁部
- 30 : サブ集電層
- 30A : 正極サブ集電層
 - 30B : 負極サブ集電層
- 40 : 端子
- 40A : 正極端子
 - 40B : 負極端子
- 50 : 基体
- 500' : 固体電池積層体
 - 500' A : 正極側端面
 - 500' B : 負極側端面
- 500 : 固体電池

請求の範囲

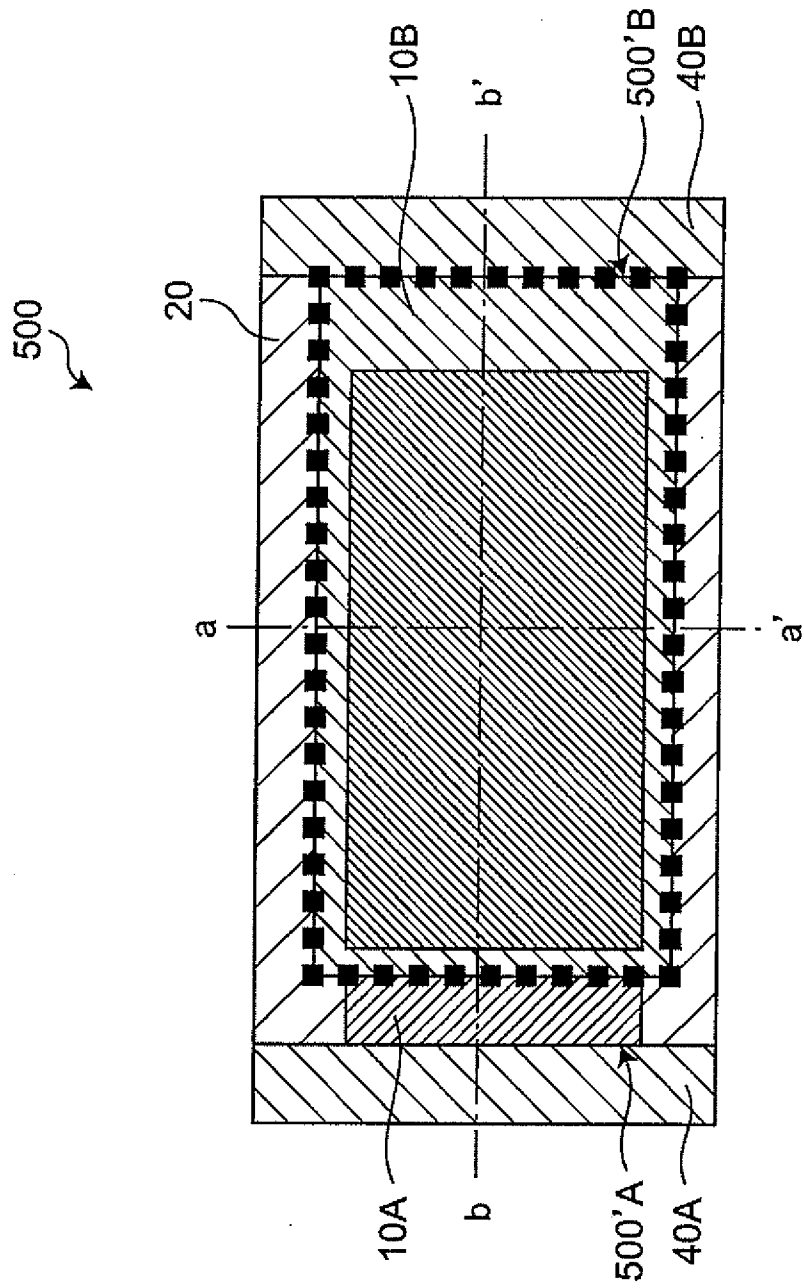
- [請求項1] 固体電池であって、
正極層、負極層、および該正極層と該負極層との間に介在する固体電解質を備える固体電池積層体を有して成り、
前記固体電池積層体の対向する側面に正極端子および負極端子の外部端子を備え、
前記正極層および前記負極層の少なくとも1つの電極層において、電極活物質を含んで成る端子接触端部が前記外部端子と直接接しており、
前記電極層における非端子接触端部の厚み寸法が、該電極層の中央部の厚み寸法に対して小さくなっている、固体電池。
- [請求項2] 前記固体電池の断面視において、前記電極層における前記非端子接触端部の厚み寸法が、該電極層のエッジに向かって漸次的に小さくなる、請求項1に記載の固体電池。
- [請求項3] 前記固体電池の断面視において、前記電極層の前記非端子接触端部が、電極積層方向における両側から、該非端子接触端部における前記電極層のエッジに向かって先細る形状を有する、請求項1または2に記載の固体電池。
- [請求項4] 前記電極層において、該電極層の中央部の厚み寸法に対する前記非端子接触端部の厚み寸法の比が、該非端子接触端部における前記電極層のエッジから100 μm の位置で0.5以上0.95以下であり、該電極層のエッジから10 μm の位置で0.05以上0.5以下である、請求項1～3のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項5] 前記電極層における前記端子接触端部の厚み寸法が、該電極層の中央部の厚み寸法に対して小さくなっている、請求項1～4のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項6] 前記固体電池の断面視において、前記電極層の前記端子接触端部が、電極積層方向における両側から、該端子接触端部における前記電極層

のエッジに向かって先細る形状を有する、請求項5に記載の固体電池。

- [請求項7] 前記電極層において、該電極層の中央部の厚み寸法に対する前記端子接触端部の厚み寸法の比が、該端子接触端部における前記電極層のエッジから100 μ mの位置で0.5以上0.95以下であり、該電極層のエッジから10 μ mの位置で0.05以上0.5以下である、請求項5または6に記載の固体電池。
- [請求項8] 前記固体電池の断面視において、前記電極層の前記端子接触端部および前記非端子接触端部の双方が漸次先細る形状を有する、請求項1に記載の固体電池。
- [請求項9] 前記電極層が、集電層レス構造を有している、請求項1～8のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項10] 前記正極層および前記負極層の双方が、前記端子接触端部および前記非端子接触端部を有する、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が、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] 前記負極層が、グラファイト、リチウム合金およびリチウム含有化合物から成る群から選択される少なくとも一種を含んで成る、請求項1～11のいずれかに記載の固体電池。

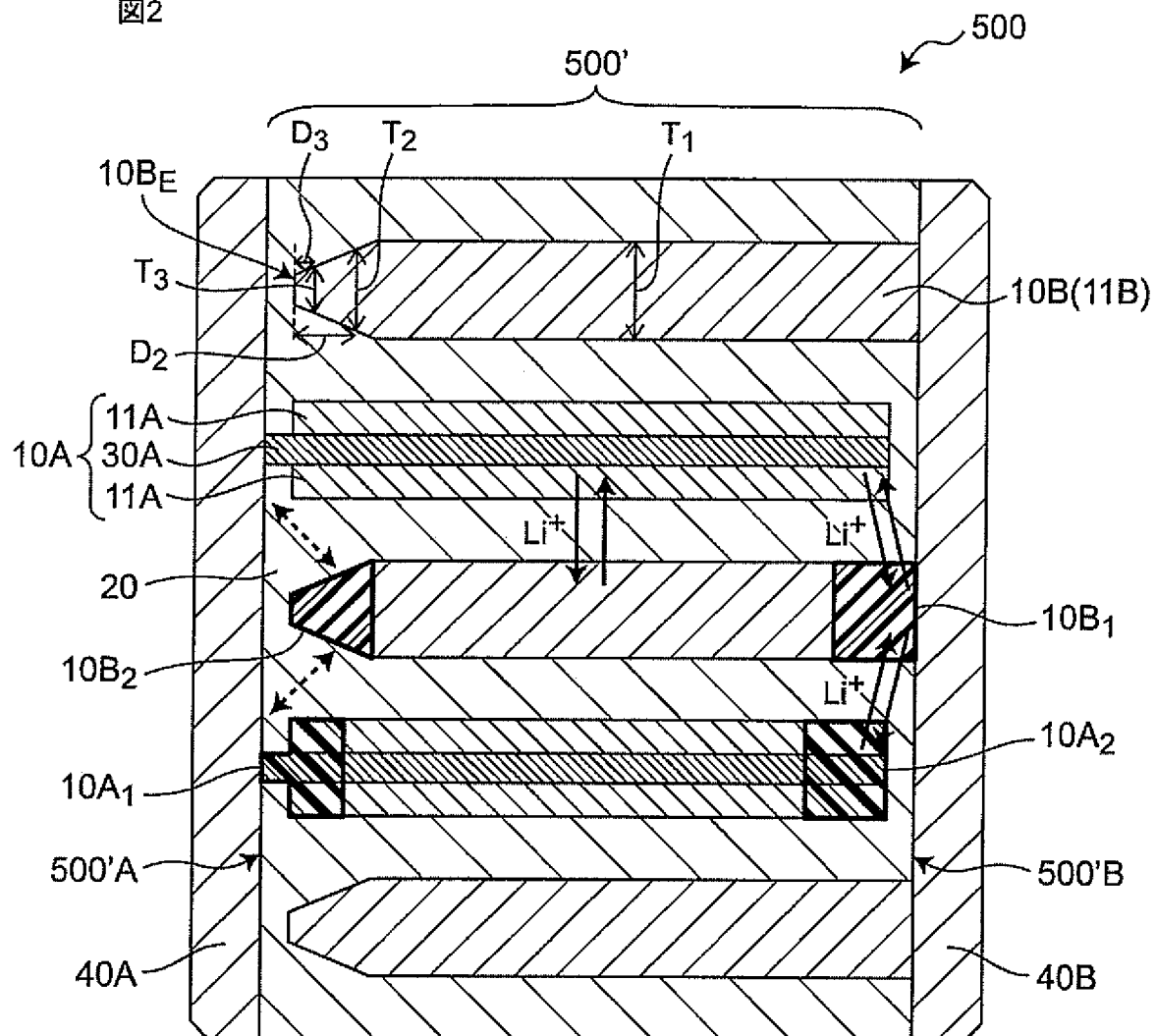
[図1]

図1



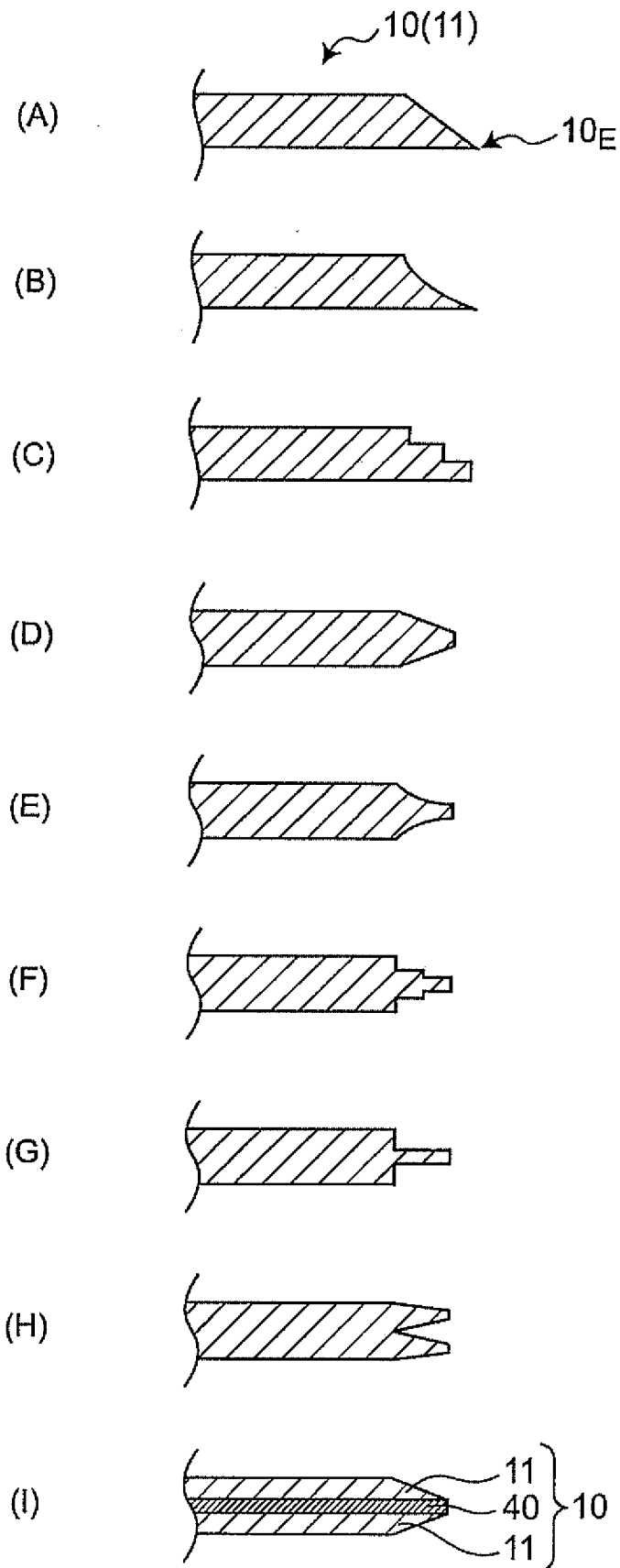
[図2]

図2

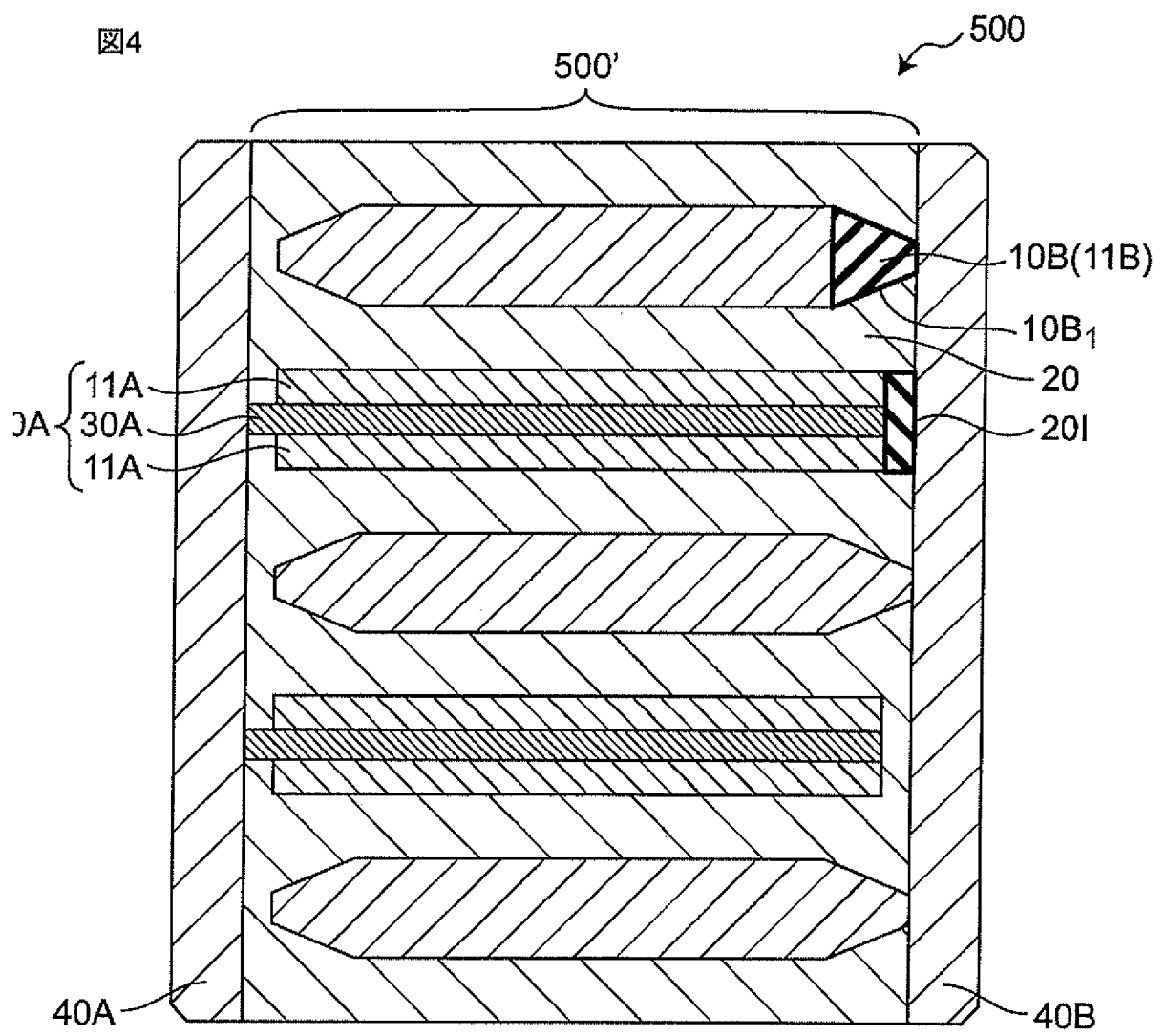


[図3]

図3

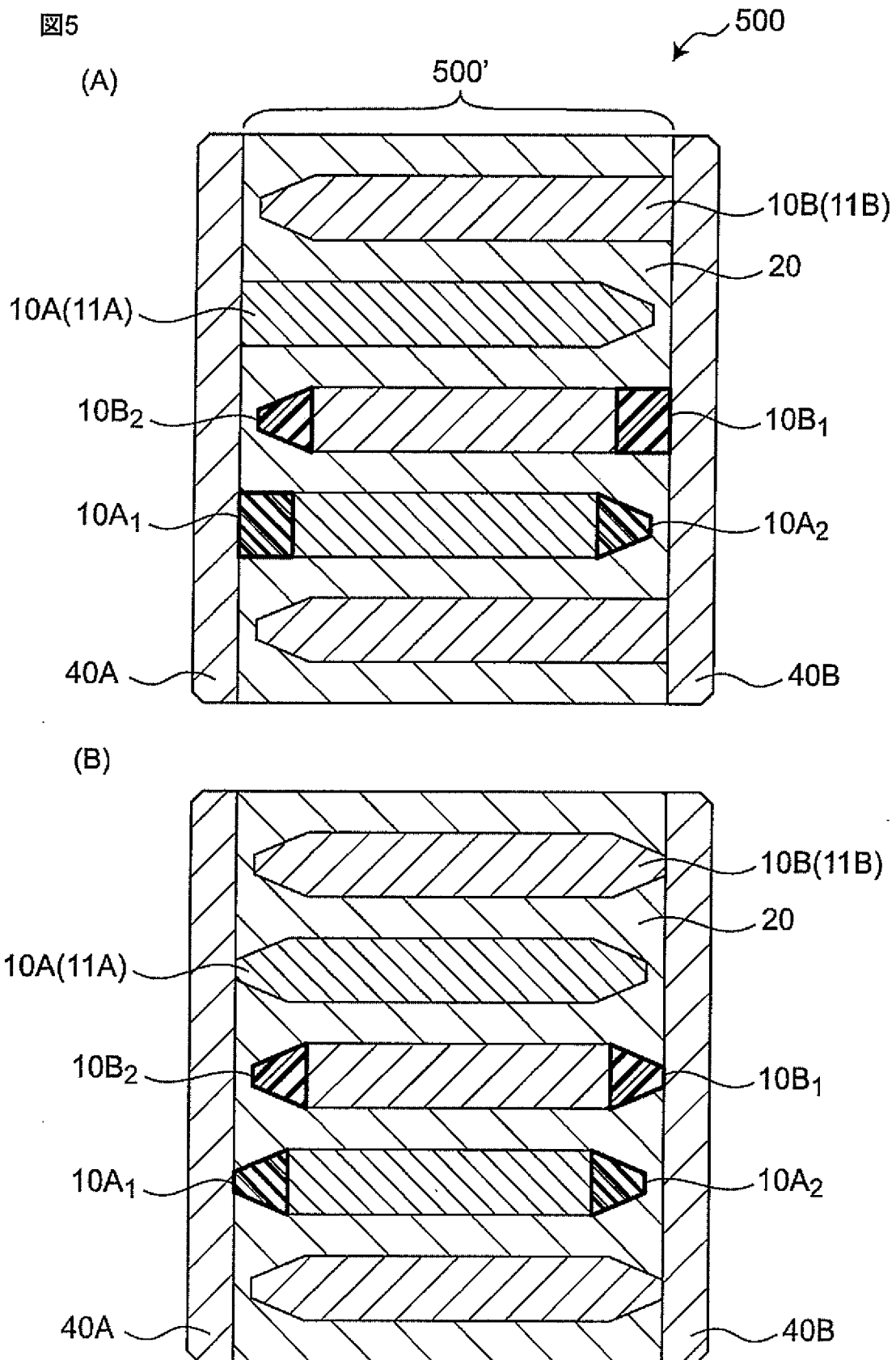


[図4]



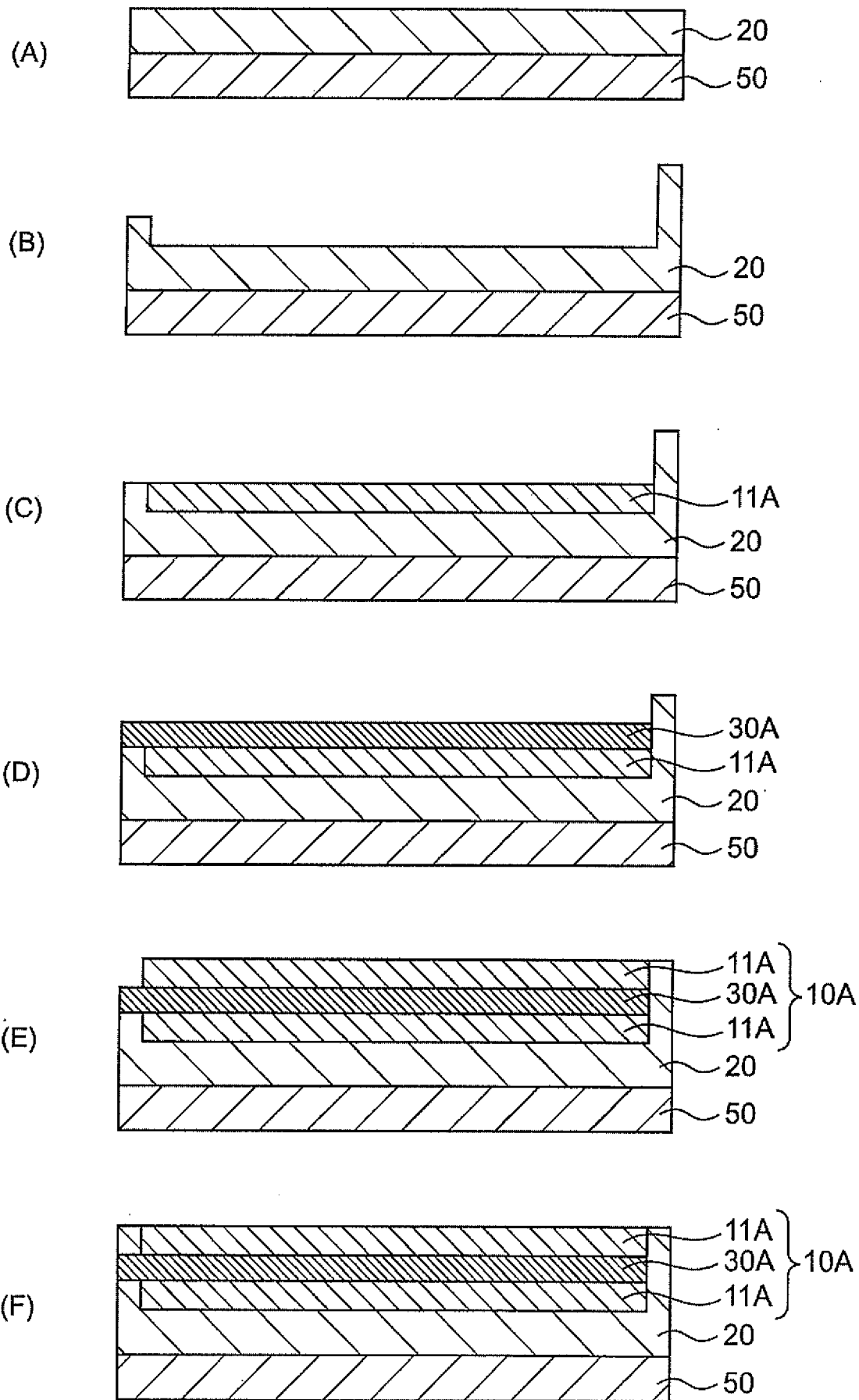
[図5]

図5



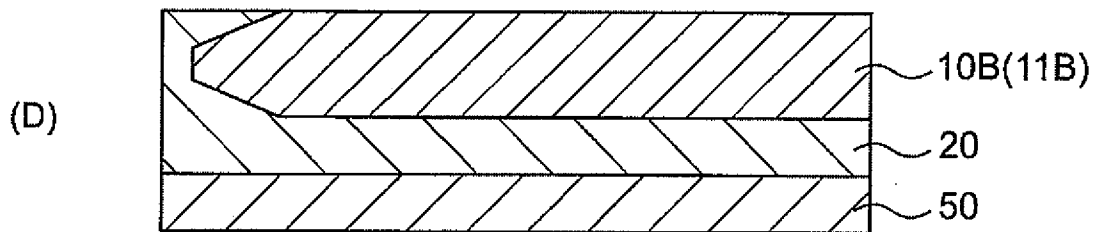
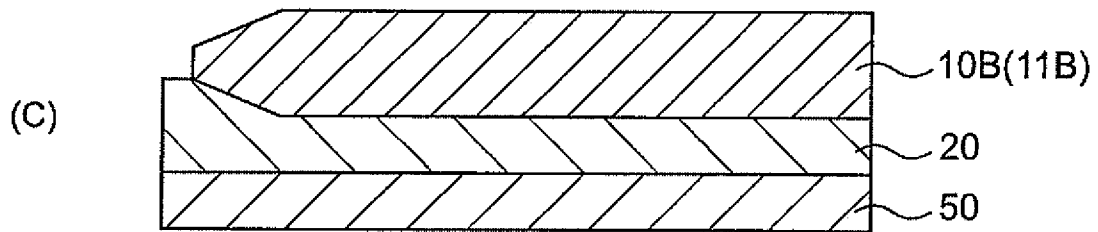
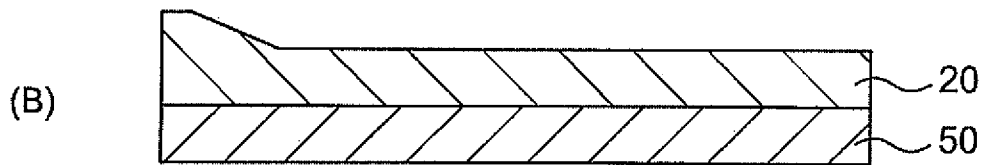
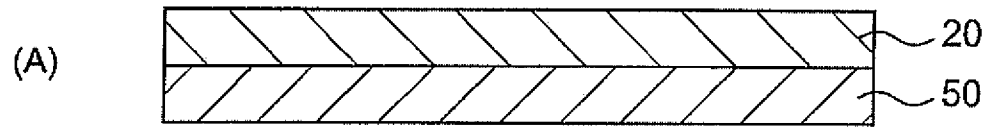
[図6]

図6

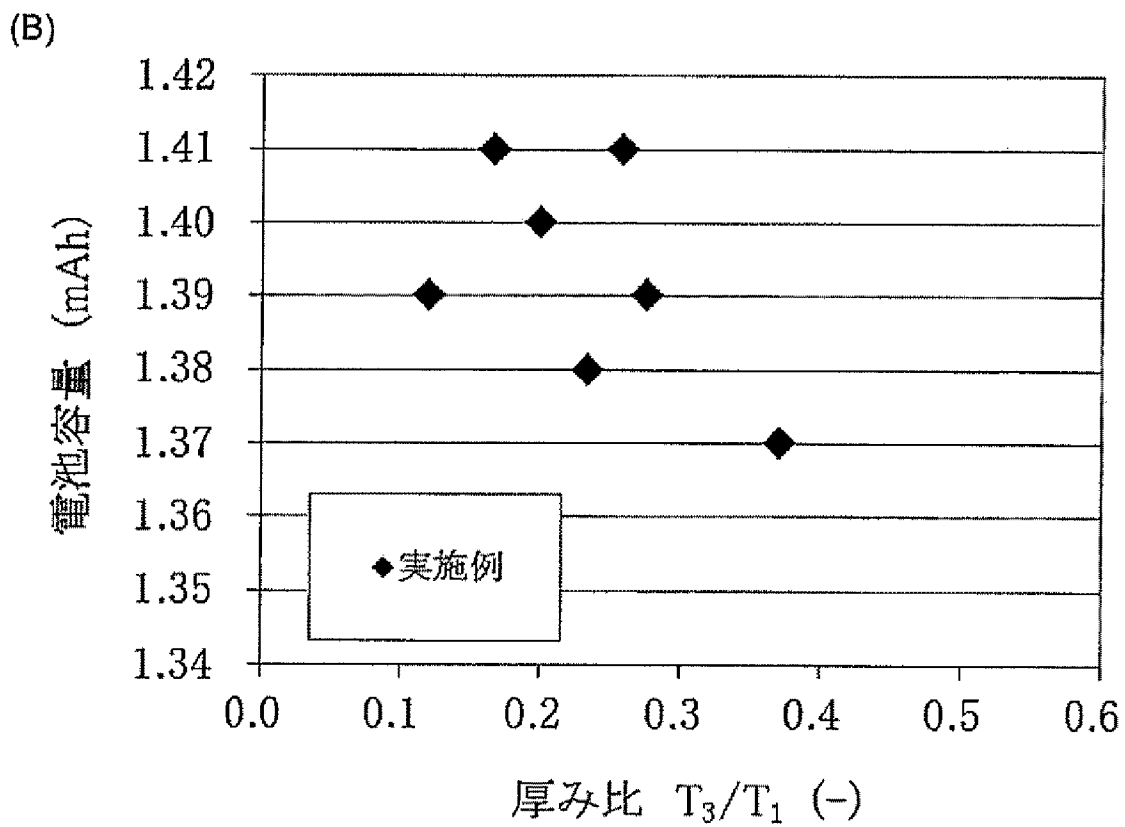
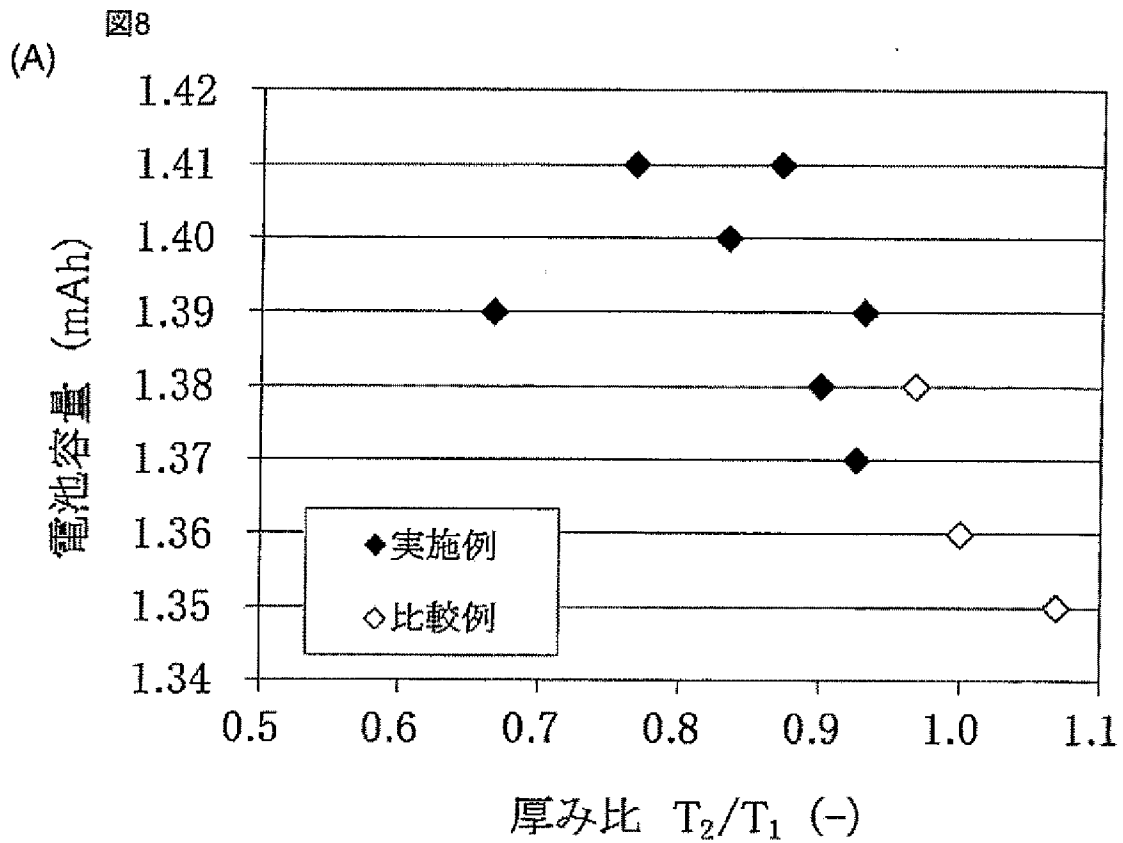


[図7]

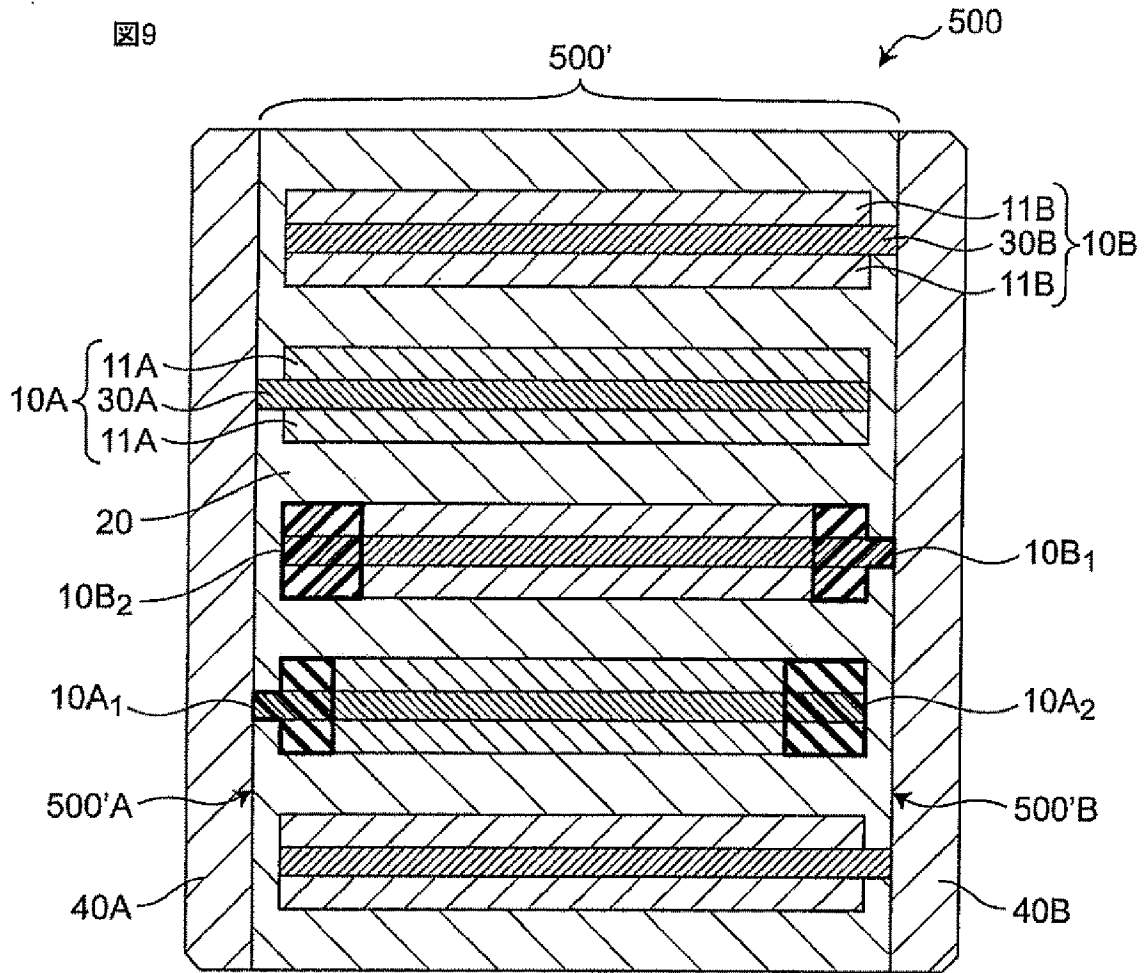
図7



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/023045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. H01M10/0562 (2010.01) i, H01M2/30 (2006.01) i, H01M4/13 (2010.01) i, H01M4/133 (2010.01) i, H01M4/134 (2010.01) i FI: H01M10/0562, H01M2/30B, H01M4/133, H01M4/134, H01M4/13 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. H01M10/0562, H01M2/30, H01M4/13, H01M4/133, H01M4/134 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020 Registered utility model specifications of Japan 1996-2020 Published registered utility model applications of Japan 1994-2020 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/203474 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 08.11.2018 (2018-11-08)	1-12
A	JP 2016-207540 A (NAMICS CORP.) 08.12.2016 (2016-12-08)	1-12
A	JP 2014-127463 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 07.07.2014 (2014-07-07)	1-12
A	JP 2008-78109 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 03.04.2008 (2008-04-03)	1-12
A	WO 2014/104061 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 03.07.2014 (2014-07-03)	1-12
A	JP 2004-296709 A (KYOCERA CORPORATION) 21.10.2004 (2004-10-21)	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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 30.07.2020		Date of mailing of the international search report 11.08.2020
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/023045

WO 2018/203474 A1	08.11.2018	US 2020/0020974 A1 CN 110582886 A
JP 2016-207540 A	08.12.2016	(Family: none)
JP 2014-127463 A	07.07.2014	(Family: none)
JP 2008-78109 A	03.04.2008	US 2009/0191461 A1 CN 101507013 A
WO 2014/104061 A1	03.07.2014	US 2016/0020029 A1 CN 104885170 A
JP 2004-296709 A	21.10.2004	US 2004/0190221 A1 TW 200425186 A KR 10-1053079 B1 CN 1532859 A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 2/30(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i FI: H01M10/0562; H01M2/30 B; H01M4/133; H01M4/134; H01M4/13		
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）） H01M10/0562; H01M2/30; H01M4/13; H01M4/133; H01M4/134 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 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2018/203474 A1 (株式会社村田製作所) 08.11.2018 (2018-11-08)	1-12
A	JP 2016-207540 A (ナミックス株式会社) 08.12.2016 (2016-12-08)	1-12
A	JP 2014-127463 A (トヨタ自動車株式会社) 07.07.2014 (2014-07-07)	1-12
A	JP 2008-78109 A (トヨタ自動車株式会社) 03.04.2008 (2008-04-03)	1-12
A	WO 2014/104061 A1 (株式会社村田製作所) 03.07.2014 (2014-07-03)	1-12
A	JP 2004-296709 A (京セラ株式会社) 21.10.2004 (2004-10-21)	1-12
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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 30.07.2020	国際調査報告の発送日 11.08.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 近藤 政克 4X 9734 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
 PCT/JP2020/023045

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/203474	A1	08.11.2018	US	2020/0020974	A1	
				CN	110582886	A	
JP	2016-207540	A	08.12.2016	(ファミリーなし)			
JP	2014-127463	A	07.07.2014	(ファミリーなし)			
JP	2008-78109	A	03.04.2008	US	2009/0191461	A1	
				CN	101507013	A	
WO	2014/104061	A1	03.07.2014	US	2016/0020029	A1	
				CN	104885170	A	
JP	2004-296709	A	21.10.2004	US	2004/0190221	A1	
				TW	200425186	A	
				KR	10-1053079	B1	
				CN	1532859	A	