

(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
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/187443 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0585* (2010.01)

0 番 1 号 株式会社村田製作所内 Kyoto (JP).
木村 義信(KIMURA, Yoshinobu); 〒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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/010449

(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).

(22) 国際出願日: 2021年3月15日(15.03.2021)

(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 2020-045303 2020年3月16日(16.03.2020) 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,

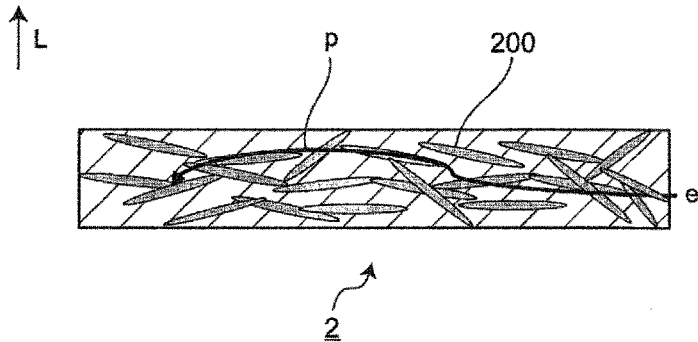
(71) 出願人: 株式会社村田製作所 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1 0 番 1 号 Kyoto (JP).

(72) 発明者: 高野 良平 (TAKANO, Ryohei); 〒6178555 京都府長岡京市東神足 1 丁目 1

(54) Title: SOLID-STATE BATTERY

(54) 発明の名称: 固体電池

図2



(57) Abstract: The present invention provides a solid-state battery having a sufficiently high usage rate of a negative electrode active material during charging and discharging, even with a smaller content of a conductive assistant. The present invention is the solid-state battery including: a positive electrode layer; a negative electrode layer; and a solid electrolyte layer interposed between the positive electrode layer and the negative electrode layer, wherein the negative electrode 2 includes a conductive assistant 200 having a long, thin shape in cross-sectional view constituted from a metal material, the area ratio with respect to the negative electrode layer being 7-28% inclusive.

(57) 要約: 本発明は、より少ない導電助剤の含有量であっても、充放電時における負極活物質の利用率がより十分に高い固体電池を提供する。本発明は、正極層、負極層および該正極層と該負極層との間に介在する固体電解質層を含む固体電池であって、前記負極層 2 は金属材料から構成される断面視細長形状の導電助剤 200 を負極層に対する面積割合で 7% 以上 28% 以下にて含む、固体電池に関する。

WO 2021/187443 A1

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))

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では、イオンを移動させるための媒体として、有機溶媒等の電解質（電解液）が従来から使用されている。

[0003] しかし、上記の構成の電池では電解液が漏出するという危険性があり、しかも電解液に用いられる有機溶媒等は可燃性物質であるという問題がある。このため、電解液に代えて固体電解質を用いることが提案されている。また、電解質として固体電解質を用いると共に、その他の構成要素も固体で構成されている焼結型固体二次電池の開発が進められている。

[0004] 固体電池用の負極層には、電子伝導性の向上の観点から、導電助剤として炭素材料を添加する技術が知られている（特許文献1）。しかしながら、このような技術において炭素材料は焼結性が非常に低く、共焼結の際に負極層の焼結を阻害するため、充放電時において負極活物質の利用率が低下することが問題となっていた。

[0005] そこで、導電助剤として金属材料を用いことにより、電極層の焼結を促進し、負極活物質の利用率を向上させる試みがなされている（特許文献2，3）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：WO2019/044901号公報

特許文献2：WO2019/044902号公報

特許文献3：特許第5644951号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の発明者等は、上記のような従来技術においては、図5に示すように、負極層2'が金属材料から構成される球状導電助剤200'を含んでも、導電パスp'の破断が起こり(n')、連続的な導電パスが形成されにくいため、充放電時において負極活物質の利用率が十分に向上しないことを見出した。このため、導電パスを容易に形成するためには、より多量の導電助剤の添加が必要になるが、球状導電助剤を多量に添加することは、固体電池のエネルギー密度の向上の観点から、好ましくない。図5は、従来技術の固体電池における負極層の導電パスを説明するための負極層の模式的断面図である。

[0008] このような状況の下、本発明の発明者等は、上記のような金属材料から構成される球状導電助剤を用いることによる負極活物質の利用率に関する問題が、負極層がLi/V比率2以上の負極活物質を含む場合に顕著であることも見出した。当該負極活物質を用いると、焼結時に導電助剤の玉化が特に進行しやすく、導電パスp'の破断が特に起こりやすいことが明らかとなった。これは、Li/V比率2以上の負極活物質と導電助剤（特に金属粉）との濡れ性が比較的低いことが原因と考えられる。

[0009] 本発明は、より少ない導電助剤の含有量であっても、充放電時における負極活物質の利用率がより十分に高い固体電池を提供することを目的とする。

[0010] 本発明はまた、負極層がLi/V比率2以上の負極活物質を含み、かつ導電助剤の含有量がより少ない場合であっても、充放電時における負極活物質の利用率がより十分に高い固体電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は、
正極層、負極層および該正極層と該負極層との間に介在する固体電解質層を含む固体電池であって、
前記負極層は金属材料から構成される断面視細長形状の導電助剤を、負極

層に対する面積割合で7%以上28%以下にて含む、固体電池に関する。

[0012] 本発明の発明者等は、より少ない導電助剤の含有量にて、負極層内に適切な導電パスを形成する手法を検討した結果、以下のことを見出した：

負極層が金属材料から構成される断面視細長形状の導電助剤を含むことで（好ましくは負極層が金属材料から構成される断面視細長形状の導電助剤を適度に面内方向に配向させることで）、効率よく導電パスを形成できることがわかった。したがって、負極層が金属材料から構成される断面視細長形状の導電助剤を含むことで、導電助剤の含有量を低減しても、負極活物質の利用率を高めることができ、固体電池の高エネルギー密度化が実現できる。

[0013] さらに、負極層内において金属材料から構成される断面視細長形状の導電助剤を適度に面内方向に配向させることで、当該負極層が端面集電構造を有していても、より十分に効率よく導電パスを形成できることがわかった。したがって、負極層が金属材料から構成される断面視細長形状の導電助剤を含み、かつ当該断面視細長形状の導電助剤を適度に面内方向に配向させることで、導電助剤の含有量を低減しても、負極活物質の利用率をより十分に高めることができる。その結果として、負極層が端面集電構造を有することで、固体電池のさらなる高エネルギー密度化が達成可能となる。

[0014] さらにまた、負極層が金属材料から構成される断面視細長形状の導電助剤を含むことで（好ましくは負極層が金属材料から構成される断面視細長形状の導電助剤を適度に面内方向に配向させることで）、負極層がLi/V比率2以上の負極活物質を含む場合であっても、効率よく導電パスを形成できることがわかった。したがって、負極層が金属材料から構成される断面視細長形状の導電助剤を含むことで、負極層がLi/V比率2以上の負極活物質を含み、かつ導電助剤の含有量を低減しても、負極活物質の利用率を高めることができ、固体電池の高エネルギー密度化が実現できる。

発明の効果

[0015] 本発明の固体電池は、より少ない導電助剤の含有量であっても、充放電時における電極活物質の利用率がより十分に高い。

図面の簡単な説明

[0016] [図1A]図 1 Aは、本発明の一実施形態に係る固体電池を模式的に示した固体電池の模式的断面図である。

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

[図2]図 2は、本発明の固体電池における負極層の導電パスを説明するための負極層の模式的断面図である。

[図3A]図 3 Aは、本発明の固体電池において負極層に含まれる断面視細長形状の導電助剤の一例を模式的に示した導電助剤の模式的断面図である。

[図3B]図 3 Bは、本発明の固体電池における負極層に含まれる断面視細長形状の導電助剤の別の一例を模式的に示した導電助剤の模式的断面図である。

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

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

[図5]図 5は、従来技術の固体電池における負極層の導電パスを説明するための負極層の模式的断面図である。

発明を実施するための形態

[0017] [固体電池]

本発明は固体電池を提供する。本明細書でいう「固体電池」とは、広義にはその構成要素（特に電解質層）が固体から構成されている電池を指し、狭義にはその構成要素（特に全ての構成要素）が固体から構成されている「全固体電池」を指す。本明細書でいう「固体電池」は、充電および放電の繰り返しが可能で、いわゆる「二次電池」、および放電のみが可能で「一次電池」を包含する。「固体電池」は好ましくは「二次電池」である。「二次電池」は、その名称に過度に拘泥されるものではなく、例えば、「蓄電デバイス」なども包含し得る。

[0018] 本発明の固体電池は、図 1 Aおよび図 1 Bに示すように、正極層 1、負極

層2および固体電解質層3を含み、通常は、正極層および負極層が固体電解質層を介して積層されてなる積層構造を有する。正極層および負極層は、それらの間に固体電解質層が備わっている限り、それぞれ2層以上で積層されていてもよい。固体電解質層は正極層および負極層と接触して、それらに挟持されている。正極層と固体電解質層とは焼結体同士の一体焼結をなしており、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。図1Aおよび図1Bはいずれも、本発明の一実施形態に係る固体電池を模式的に示した固体電池の模式的断面図である。

[0019] 本発明の固体電池は、図1Aおよび図1Bに示すように、正極集電層11、負極集電層21、正極集電部（図示せず）、負極集電部22、電極分離部15、25、保護層5、端面電極10、20をさらに有していてもよい。図1Bの固体電池は、負極層2が端面集電構造を有すること以外、図1Aの固体電池と同様である。図1Bの負極層2が有する端面集電構造とは、後で詳述するように、負極層2の端面で負極集電部22と接触しつつ、該負極集電部22を介して負極端子20と電氣的に接続される構造のことである。他方、図1Aの固体電池において、負極層2は主面集電構造を有する。図1Aの負極層2が有する主面集電構造とは、後で詳述するように、負極層2の主面で負極集電層21と接触しつつ、主として該負極集電層21を介して負極端子20と電氣的に接続される構造のことである。

[0020] （負極層）

負極層2は導電助剤および負極活物質を含み、さらに固体電解質を含んでもよい。負極層において、導電助剤、負極活物質および固体電解質はいずれも焼結体の形態を有することが好ましい。例えば、負極層が導電助剤、負極活物質および固体電解質を含む場合、負極層は、導電助剤および固体電解質

により負極活物質粒子間を結合しつつ、導電助剤、負極活物質粒子および固体電解質は、それらの間で相互に焼結により接合されている焼結体の形態を有することが好ましい。

[0021] 負極層は導電助剤として断面視細長形状の導電助剤を負極層に対する面積割合で7%以上28%以下の含有量にて含み、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは7.5%以上25%以下、より好ましくは10%以上23%以下、さらに好ましくは15%以上22%以下の含有量にて含む。詳しくは、図2に示すように、負極層2が断面視細長形状の導電助剤200を含むことにより、効率よく導電パスpを形成できる。このため、断面視細長形状の導電助剤を用いることで、当該導電助剤の含有量が比較的低くても、負極活物質の利用率を高めることができ、結果として固体電池の高エネルギー密度化が実現できる。当該導電助剤の含有量が少なすぎると、負極活物質の利用率が低下する。当該導電助剤の含有量が多すぎると、固体電池のエネルギー密度が低下する。図2は、本発明の固体電池における負極層の導電パスを説明するための負極層の模式的断面図である。

[0022] 断面視細長形状の導電助剤の全導電助剤に対する含有量は、特に限定されず、通常は、全導電助剤に対する面積割合で、35%以上（特に35%以上100%以下）であり、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは50%以上95%以下であり、より好ましくは70%以上90%以下である。

[0023] 断面視細長形状の導電助剤の含有量は断面視細長形状の導電助剤の面積割合の値を用いている。詳しくは、断面視細長形状の導電助剤の含有量は、固体電池の積層構造（断面構造）を示すSEM画像（写真）の負極層中で確認された断面視細長形状の導電助剤の面積割合の値である。より詳しくは、断面視細長形状の導電助剤の含有量は、任意の10箇所において測定された値の平均値であって、負極層（すなわち負極層における各視野の全面積）に対する面積割合または全導電助剤（すなわち各視野における全導電助剤の面積）に対する断面視細長形状の導電助剤の面積割合として表される。

[0024] 断面視細長形状の導電助剤は、負極層の断面視において細長形状を有している導電助剤という意味である。例えば、断面視細長形状を有する導電助剤は、負極層の断面視において、長尺方向を備えた形状を有している。本明細書でいう「断面視」とは、固体電池を構成する各層の積層方向に基づく厚み方向に対して略垂直な方向から捉えた場合の形態（端的に言えば、厚み方向に平行な面で切り取った場合の形態）に基づいており、断面図を包含する。特に「断面視」は、固体電池を構成する各層の積層方向に基づく厚み方向に平行な面であって、正極端子および負極端子に垂直な面で切り取った場合の形態に基づいていてもよく、例えば図1Aおよび図1Bに示すような断面視が挙げられる。従って、各種測定に用いられる「固体電池の積層構造（断面構造）を示すSEM画像」は上記のような断面視に基づく画像であってもよい。

[0025] 断面視細長形状を有し得る導電助剤として、例えば、扁平状導電助剤、繊維状導電助剤またはそれらの混合物が使用される。導電助剤として単なる金属粉を用いる場合、金属粉は焼結時において負極層中、玉化（特に球形化）させるため、十分な負極活物質利用率を得ることは困難である。本発明においては、導電助剤として扁平状または繊維状の導電助剤を用いるため、焼結時において玉化（特に球形化）が抑制され、焼結後において導電助剤は断面視細長形状を有することができ、十分な負極活物質利用率を簡便に得ることができる。本発明の固体電池において、断面視細長形状の導電助剤が扁平状導電助剤、繊維状導電助剤またはそれらの混合物のいずれの材料に相当するのかは、当該固体電池を分解することにより容易に認識することができる。

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

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

[0026] 導電助剤として単なる金属粉（例えば球状導電助剤）のみを用いる場合であっても、負極層中、焼結により、一部の金属粉同士が結合して、断面視細

長形状を有するようになることがある。しかし、負極層が金属粉のみを負極層に対する割合で28%以下の含有量で含む場合、断面視細長形状の導電助剤の含有量は通常、負極層に対する割合で4%以下（または全導電助剤に対する面積割合で10%以下）であり、本発明のような上記した断面視細長形状の導電助剤含有量を達成することはできない。

[0027] 断面視細長形状の導電助剤は、詳しくは負極層中、図3Aに示すように、断面視において、1つの導電助剤200aについて、最長寸法aと短辺長（厚み寸法）bとにより規定される形状を有し、その奥行長c（すなわち図3A上の表裏方向の寸法）（図示せず）は特に限定されない。最長寸法aは、断面視において、最大長を規定する寸法である。短辺長bは、断面視において、最長寸法a方向に対する垂直方向において最大長（または最大厚み）を規定する寸法である。短辺長bは通常、 $a > b$ を満たす。奥行長cは、断面視に対する垂直方向において、最大長を規定する寸法であり、通常は扁平状の場合は $c \geq 2b$ （特に $2a \geq c \geq 2b$ ）を満たし、繊維状の場合は $2b > c$ （特に $2b > c > 0.5b$ ）を満たす。断面視細長形状は詳しくは、 a/b が2.0以上（特に2.0以上20.0以下）の形状をいう。図3Aは、本発明の固体電池において負極層に含まれる断面視細長形状の導電助剤の一例を模式的に示した導電助剤の模式的断面図である。

[0028] 断面視細長形状は、屈曲部を付与された屈曲細長形状を包含する。詳しくは屈曲細長形状は、図3Bに示すように、断面視において、負極層中、1つの導電助剤200bについて、1つ以上の屈曲部201を有しつつ、最長寸法aと短辺長（厚み寸法）bとにより規定される形状であり、その奥行長c（すなわち図3B上の表裏方向の寸法）（図示せず）は特に限定されない。屈曲細長形状においても、最長寸法aは、断面視において、最大長を規定する寸法である。短辺長bは、断面視において、最長寸法a方向に対する垂直方向において最大長（または最大厚み）を規定する寸法である。奥行長cは、断面視に対する垂直な平面視において、最大長を規定する寸法である。屈曲細長形状（例えば図3B）におけるa、bおよびcならびにそれらの関係

は、単純的な断面視細長形状（例えば図3A）においてと同様である。図3Bは、本発明の固体電池における負極層に含まれる断面視細長形状の導電助剤の別の一例を模式的に示した導電助剤の模式的断面図である。

[0029] 負極層における断面視細長形状の導電助剤について、平均アスペクト比（前記した最長寸法 a / 短辺長 b ）は通常、2.0以上（特に2.0以上20.0以下）であり、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは2.0以上15.0以下、より好ましくは2.5以上10.0以下、さらに好ましくは3.0以上8.0以下である。

[0030] 断面視細長形状の導電助剤の平均アスペクト比（ a/b ）は、固体電池の積層構造（断面構造）を示すSEM画像（写真）の負極層中で確認された任意の100個の断面視細長形状の導電助剤に基づく平均値を用いている。

[0031] 負極層における断面視細長形状の導電助剤において、平均短辺長 b は、特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $4.0\ \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $2.0\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $1.5\ \mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $1.0\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0032] 断面視細長形状の導電助剤の平均短辺長 b は、固体電池の積層構造（断面構造）を示すSEM画像（写真）の負極層中で確認された任意の100個の断面視細長形状の導電助剤に基づく平均値を用いている。

[0033] 負極層における断面視細長形状の導電助剤について、平均奥行長 c は特に限定されず、例えば、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。例えば、導電助剤として扁平状導電助剤を用いる場合、負極層における断面視細長形状の導電助剤の平均奥行長 c は通常、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下である。また例えば、繊維状導電助剤を用いる場合、負極層における断面視細長形状の導電助剤の平均奥行長 c は通常、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $10.0\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0034] 断面視細長形状の導電助剤の平均奥行長 c は、固体電池の積層構造（断面構造）を示す $0.1\ \mu\text{m}$ 間隔で撮影された100枚のSEM画像から作成さ

れた3次元像の負極層中で確認された任意の100個の断面視細長形状の導電助剤に基づく平均値を用いることができる。

[0035] 負極層における断面視細長形状の導電助剤のうち、配向角度 30° 以下の導電助剤は、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、全導電助剤に対する面積割合で、好ましくは20%以上（特に20%以上100%以下）、より好ましくは50%以上90%以下、さらに好ましくは55%以上75%以下、最も好ましくは61%以上66%以下にて含まれている。

[0036] 断面視細長形状の導電助剤の配向角度は、固体電池を正極層、固形電解質層および負極層等の積層方向Lが水平方向に対して垂直になるように静置したと仮定したとき、当該導電助剤の最長寸法a方向と水平方向とがなす角度（特に小さい方の角度）の絶対値のことである。例えば、図3Aの上下方向が積層方向Lに平行であるものと仮定したとき、断面視細長形状の導電助剤 $200a$ の配向角度は 0° である。また例えば、図3Bの上下方向が積層方向Lに平行であるものと仮定したとき、断面視細長形状の導電助剤 $200b$ の配向角度は θ である。本発明において使用される導電助剤は断面視細長形状を有し、かつ当該断面視細長形状の導電助剤が含まれる負極層は後述の極薄の厚みを有するため、断面視細長形状の導電助剤は通常、そのほとんど（例えば面積割合で50%以上、特に60%以上）が負極層中において 30° 以下の配向角度を有する。

[0037] 断面視細長形状の導電助剤の配向角度は、固体電池の積層構造（断面構造）を示すSEM画像（写真）の負極層中で確認された値を用いている。

[0038] 負極層における断面視細長形状の導電助剤のうちの配向角度 30° 以下の導電助剤の全導電助剤に対する含有量は、固体電池の積層構造（断面構造）を示すSEM画像（写真）の負極層中で確認された配向角度 30° 以下の断面視細長形状の導電助剤の全導電助剤に対する面積割合の値である。より詳しくは、配向角度 30° 以下の断面視細長形状の導電助剤の含有量は、任意の10箇所において測定された値の平均値であって、全導電助剤（すなわち各視野における全導電助剤の面積）に対する配向角度 30° 以下の断面視細

長形状の導電助剤の面積割合として表される。

- [0039] 断面視細長形状の導電助剤は金属材料から構成されている。断面視細長形状の導電助剤を構成し得る金属材料として、例えば、A g (銀)、A u (金)、P d (パラジウム)、P t (白金)、C u (銅)、S n (錫)、N i (ニッケル) およびそれらの合金からなる群から選択される1種以上の金属材料が挙げられる。断面視細長形状の導電助剤は、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、銀から構成されていることが好ましい。
- [0040] 負極層は、断面視細長形状の導電助剤以外の他の導電助剤をさらに含んでもよい。他の導電助剤として、例えば、上記した断面視細長形状の導電助剤を構成する金属材料と同様の金属材料から構成される球状導電助剤、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、S u p e r P (登録商標)、V G C F (登録商標) 等のカーボンナノチューブなどの炭素材料等が挙げられる。
- [0041] 負極層は、断面視細長形状の導電助剤および他の導電助剤を含む全導電助剤を、負極層に対する面積割合で、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは30%以下(特に5%以上30%以下)、より好ましくは12%以上30%以下、さらに好ましくは18%以上28%以下の含有量で含む。
- [0042] 全導電助剤の含有量は全導電助剤の面積割合の値を用いている。詳しくは、全導電助剤の含有量は、固体電池の積層構造(断面構造)を示すSEM画像(写真)の負極層中で確認された全導電助剤の面積割合の値である。より詳しくは、全導電助剤の含有量は、任意の10箇所において測定された値の平均値であり、負極層における各視野の全面積に対する全導電助剤の面積の割合である。
- [0043] 負極層は金属イオンを吸蔵放出可能な層であり、好ましくはリチウムイオンを吸蔵放出可能な層である。負極層に含まれる負極活物質は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上と放電容量の向上の観点から、V (バナジウム) に対するL i (リチウム) のモル比が2.0以上(特に2以上10以下)である負極活物質を含むことが好ましい。負極活物質におけるV

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

[0044] 本発明においては、負極層がVに対する L_i のモル比が上記範囲である負極活物質を含み、かつ、後述のように、固体電解質層がLISICON型構造を有する固体電解質を含む固体電池において、固体電解質層のLISICON型固体電解質がVを含むことで、固体電解質層と負極層との間でより一層、良好な接合性が得られる。さらに、負極層中に含まれる負極活物質と固体電解質層中のLISICON型固体電解質との間の共焼結時の副反応が抑制され、固体電池の可逆容量を増大させることができる。これらの結果、充放電時における負極活物質の利用率をより十分に高くすることができる。

[0045] 負極活物質は、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、一般式（1）：

[化1]



で表される平均化学組成を有することが好ましい。このような組成とすることで、固体電解質層におけるLISICON型固体電解質との反応性をより一層十分に低減することができる。また、本発明で用いる負極活物質はVの

レドックスによって容量をより一層十分に発現する。したがって、十分な可逆容量を得るためにはV量yは後述のように $0.5 \leq y \leq 1.0$ であることが好ましい。負極活物質が上記組成を有する場合、負極層の厚み方向で上記のような平均組成をとっていけばよく、負極層の厚み方向で化学組成が変化していてもよい。

[0046] 式(1)中、Aは、Na(ナトリウム)、K(カリウム)、Mg(マグネシウム)、Ca(カルシウム)、およびZn(亜鉛)からなる群から選択される1種類以上の元素である。

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

xは、 $0 \leq x \leq 1.0$ の関係性を有し、好ましくは $0 \leq x \leq 0.5$ の関係、より好ましくは $0 \leq x \leq 0.1$ の関係性を有する。

yは、 $0.5 \leq y \leq 1.0$ の関係性を有し、好ましくは $0.55 \leq y \leq 1.0$ の関係性を有し、より好ましくは1である。

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

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

[0047] 式(1)中、負極活物質の入手容易性の向上、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましい実施態様においては、以下の通りである：

Aは、Al、およびZnからなる群から選択される1種類以上の元素である。

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

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

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

aはAの平均価数である。

bはBの平均価数である。

[0048] 負極活物質の具体例として、例えば、例えば、 Li_3VO_4 、 $Li_{3.2}(V_{0.8}Si_{0.2})O_4$ 、 $(Li_{3.1}Al_{0.03})(V_{0.8}Si_{0.2})O_4$ 、 $(Li_{3.1}Zn_{0.05})(V_{0.8}Si_{0.2})O_4$ 、 $Li_{3.3}(V_{0.6}P_{0.1}Si_{0.3})O_4$ 、 $Li_{3.18}(V_{0.77}P_{0.05}Si_{0.18})O_4$ 、 $Li_{3.07}(V_{0.90}P_{0.03}Si_{0.07})O_4$ 、 $Li_{3.22}(V_{0.72}P_{0.06}Si_{0.22})O_4$ 等が挙げられる。

[0049] 負極活物質の化学組成は平均化学組成であってもよい。負極活物質の平均化学組成は、負極層の厚み方向における負極活物質の化学組成の平均値を意味する。負極活物質の平均化学組成は、固体電池を破断し、SEM-EDX（エネルギー分散型X線分光法）を用いて、負極層の厚み方向全体が収まる視野にてEDXによる組成分析を行うことで分析および測定可能である。

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

[0050] 負極活物質は、例えば、以下の方法により製造することができる。まず、所定の金属原子を含有する原料化合物を、化学組成が所定の化学組成となるように秤量し、水を添加および混合してスラリーを得る。スラリーを乾燥させ、 700°C 以上 1000°C 以下で4時間以上6時間以下、仮焼し、粉碎して、負極活物質を得ることができる。

[0051] 負極活物質の化学組成は、固体電解質層とともに、例えば 750°C で1時間程度的高速焼結を行った場合、製造時において使用された負極活物質の化学組成がそのまま反映されるが、 750°C で1時間程度の長時間焼結を行っ

た場合、固体電解質層への元素拡散が進行し、通常はV量が低減される。

[0052] 負極活物質は、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、 $\beta_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型構造または $\gamma_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型構造を有することが好ましい。このような結晶構造を有することで、充放電の可逆性が向上し、安定したサイクル特性を得ることができる。また、活物質が $\gamma_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型構造をとることで、固体電解質層におけるLISICON型固体電解質との接合性が向上し、より好ましい。

[0053] 負極活物質が $\beta_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型構造を有するとは、当該負極活物質（特にその粒子）が $\beta_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 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 $\beta_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、負極活物質が $\beta_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型構造を有するとは、当該負極活物質（特にその粒子）は、X線回折において、いわゆる $\beta_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 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。 $\beta_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型構造を有する負極活物質の一例として、例えば、ICDD Card No. 01-073-6058が挙げられる。

[0054] 負極活物質が $\gamma_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型構造を有するとは、当該負極活物質（特にその粒子）が $\gamma_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 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 $\gamma_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、負極活物質が $\gamma_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型構造を有するとは、当該負極活物質（特にその粒子）は、X線回折において、いわゆる $\gamma_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 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。 $\gamma_{11}-\text{Li}_3\text{VO}_4$ 型構造を有する負極活物質の一例として、例えば、ICDD Card No. 01-073-2850が挙げられる。

[0055] 負極層における負極活物質の平均化学組成および結晶構造は通常、焼結時の元素拡散によって変化する。負極活物質は、正極層および固体電解質層とともに焼結した後の固体電池において、上記した平均化学組成および結晶構

造を有していることが好ましい。

[0056] 負極活物質の平均粒径は、特に限定されず、例えば、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上、 $20\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、好ましくは $0.1\ \mu\text{m}$ 以上、 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0057] 負極活物質の平均粒径は、例えば、SEM画像中から無作為に10個以上100個以下の粒子を選び出し、それらの粒径を単純に平均して平均粒径（算術平均）を求めることができる。

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

[数1]

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

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

[0058] 負極層における負極活物質の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、20%以上80%以下であることが好ましく、30%以上75%以下であることがより好ましく、30%以上60%以下であることがさらに好ましい。

[0059] 負極層における負極活物質の体積割合はFIB断面加工後のSEM画像から測定することができる。詳しくは、負極層の断面を、SEM-EDXを用いて観測する。EDXからVが検出される部位が負極活物質であると判断し、上記の部位の面積比率を算出することで、負極活物質の体積割合の測定が可能である。

[0060] 負極層における負極活物質の粒子形状は、特に限定されず、例えば、球状

形状、扁平形状、不定形状いずれの粒子形状であってもよい。

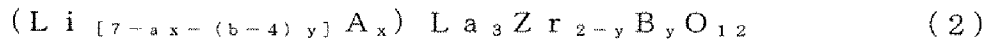
[0061] 負極層は固体電解質、特にガーネット型構造を有する固体電解質をさらに含むことが好ましい。負極層がガーネット型固体電解質を含むことで、負極層のイオン伝導度を増大させることができ、高レート化が期待できる。また、 Li/V 比率が2以上の負極活物質との共焼成時の副反応を抑制できるため、負極の利用率の向上が期待できる。後述するように、固体電解質層もまた、固体電解質、特にガーネット型構造を有する固体電解質をさらに含むことが好ましい。固体電解質層がガーネット型固体電解質を含むことで、固体電解質層の絶縁性を向上させることができるためである。これは、ガーネット型固体電解質は充放電中に還元されにくいこと、電子が注入されにくいこと、および固体電解質中でのLISICON型固体電解質の屈曲度が増大し、電子抵抗が増大するためだと考えられる。また、 Li/V 比率が2以上の負極活物質との共焼成時の副反応を抑制できるため、負極の利用率の向上が期待できる。従って、負極層または固体電解質層の少なくとも一方（特に両方）は、ガーネット型構造を有する固体電解質を含むことが好ましい。負極層または固体電解質層の少なくとも一方はガーネット型構造を有する固体電解質を含むとは、負極層または固体電解質層の一方がガーネット型構造を有する固体電解質を含んでもよいし、またはそれらの両方がガーネット型構造を有する固体電解質を含んでもよいことを意味する。

[0062] 固体電解質がガーネット型構造を有するとは、当該固体電解質がガーネット型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者によりガーネット型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質がガーネット型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆるガーネット型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。

[0063] 負極層において、ガーネット型構造を有する固体電解質は、一般式（2）

:

[化2]



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

[0064] 式(2)中、Aは、Ga(ガリウム)、Al(アルミニウム)、Mg(マグネシウム)、Zn(亜鉛)、およびSc(スカンジウム)からなる群から選択される1種類以上の元素である。

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

xは、 $0 \leq x \leq 0.5$ の関係性を有する。

yは、 $0 \leq y \leq 2.0$ の関係性を有する。

aはAの平均価数であり、式(1)におけるAの平均価数と同様である。

bはBの平均価数であり、式(1)におけるBの平均価数と同様である。

[0065] 式(2)中、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましい実施態様においては、以下の通りである：

Aは、Ga、およびAlからなる群から選択される1種類以上の元素である。

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

xは、 $0 \leq x \leq 0.3$ 、好ましくは0の関係性を有する。

yは、 $0 \leq y \leq 1.0$ の関係性、好ましくは $0 \leq y \leq 0.7$ の関係性、より好ましくは $0.3 \leq y \leq 0.7$ の関係性を有し、好ましくは0.5である。

aはAの平均価数である。

bはBの平均価数である。

[0066] 一般式(2)で表される固体電解質の具体例として、例えば、 $(Li_{6.4}G$

$a_{0.05}Al_{0.15}La_3Zr_2O_{12}$ 、 $(Li_{6.4}Ga_{0.2})La_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_{6.4}La_3(Zr_{1.6}Ta_{0.4})O_{12}$ 、 $(Li_{6.4}Al_{0.2})La_3Zr_2O_{12}$ 、 $Li_{6.5}La_3(Zr_{1.5}Mo_{0.25})O_{12}$ 、 $Li_{6.5}La_3(Zr_{1.5}Ta_{0.5})O_{12}$ が挙げられる。

[0067] 負極層における固体電解質（特にガーネット型構造を有する固体電解質）の平均化学組成は、負極層の厚み方向における固体電解質の化学組成の平均値を意味する。固体電解質の平均化学組成は、固体電池を破断し、SEM-EDX（エネルギー分散型X線分光法）を用いて、負極層の厚み方向全体が収まる視野にてEDXによる組成分析を行うことで分析および測定可能である。

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

[0068] 負極層の固体電解質は、所定の金属原子を含有する原料化合物を用いること以外、負極活物質と同様の方法により得ることができるし、または市販品として入手することもできる。

[0069] 負極層における固体電解質の平均化学組成および結晶構造は通常、焼結時の元素拡散によって変化する。当該固体電解質は、正極層および固体電解質層とともに焼結した後の固体電池において、上記した平均化学組成および結晶構造を有していることが好ましい。

[0070] 負極層における固体電解質（特にガーネット型構造を有する固体電解質）の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上と固体電池の高エネルギー密度化とのバランスの観点から、10%以上50%以下であることが好ましく、20%以上40%以下であることがより好ましい。

[0071] 負極層における固体電解質の体積割合は、負極活物質の体積割合と同様の方法により、測定することができる。ガーネット型固体電解質であることは、Zrおよび/またはLaがEDXにて検出される部位に基づくものとする。

- [0072] 負極層は、負極活物質および固体電解質に加え、例えば、焼結助剤および導電助剤等をさらに含んでもよい。
- [0073] 負極層が焼結助剤を含むことで、より低温における焼結時においても緻密化が可能となり、負極活物質／固体電解質層界面における元素拡散を抑制することができる。焼結助剤は、固体電池の分野で知られている焼結助剤が使用可能である。負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、発明者らが検討した結果、焼結助剤の組成は、少なくともLi（リチウム）、B（ホウ素）、およびO（酸素）を含み、Bに対するLiのモル比（Li/B）を2.0以上とすることが好ましい。これらの焼結助剤は低融性であり、液相焼結を進行させることでより低温で負極層の緻密化が可能となる。また、上記の組成とすることで、共焼結時に焼結助剤と本発明で用いるLISICON型固体電解質との副反応がより一層、抑制できる。これらを満たす焼結助剤として、例えば、 Li_3BO_3 、 $(Li_{2.7}Al_{0.3})BO_3$ 、 $Li_{2.8}(B_{0.8}C_{0.2})O_3$ 等があげられる。これらの内、イオン伝導度が特に高い $(Li_{2.7}Al_{0.3})BO_3$ を用いることが特に好ましい。
- [0074] 負極層における焼結助剤の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上および固体電池の高エネルギー密度化のバランスの観点から、0.1以上10%以下であることが好ましく、1%以上7%以下であることがより好ましい。
- [0075] 負極層における焼結助剤の体積割合は、負極活物質の体積割合と同様の方法により、測定することができる。焼結助剤の領域と判断するEDXでの検出元素としては、Bに着目することができる。
- [0076] 負極層において、空隙率は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上のさらなる低減の観点から、好ましくは20%以下、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下である。
- [0077] 負極層の空隙率は、FIB断面加工後のSEM画像から測定された値を用いている。
- [0078] 負極層は通常、 $2\mu m$ 以上 $100\mu m$ 以下、好ましくは $2\mu m$ 以上 $50\mu m$

m以下の厚みを有している。

[0079] 負極層2は、図1Aに示すように端面集電構造を有していてもよいし、または図1Bに示すように主面集電構造を有していてもよい。負極層は、容量密度（例えば、エネルギー密度）のさらなる向上の観点から、端面集電構造を有することが好ましい。

[0080] 負極層2が端面集電構造を有するとは、負極層2が負極端子20側にて負極層2の端面2a（特に端面のみ）で集電を行う構造を有するという意味である。詳しくは、負極層2は、例えば図1Bに示すように、負極端子20側にて負極層2の端面2a（特に端面のみ）で負極集電部22と接触しつつ、当該負極集電部22を介して負極端子20と電氣的に接続されていてもよいし、または負極端子20側にて負極層2の端面2a（特に端面のみ）で、負極端子20と直接的かつ電氣的に接続されていてもよい。負極層2は、負極端子20との電氣的接続のより十分な確保の観点から、図1Bに示すように、負極端子20側にて負極層2の端面2a（特に端面のみ）で負極集電部22と接触しつつ、当該負極集電部22を介して負極端子20と電氣的に接続されていることが好ましい。

[0081] 負極層2の端面集電構造において、負極層2が負極集電部22を介して負極端子20と電氣的に接続されている場合、負極層2と負極集電部22とは相互に端面同士で接触しており、結果として、断面視において、積層方向に対する垂直方向で相互に隣接した構成を有している。負極層2と負極集電部22とは、平面視においても、積層方向に対する垂直方向で相互に隣接した構成を有している。

[0082] 負極層2の端面集電構造において、負極層2が負極集電部22を介して負極端子20と電氣的に接続されている場合、負極集電部22は通常、負極層2における積層方向Lの上面2bと面一の上面22bを有し、かつ負極層2における積層方向Lの下面2cと面一の下面22cを有している。面一とは、2つの面の間に段差がない状態のことである。2つの面とは、負極層2の上面2bと負極集電部22の上面22b、および負極層2の下面2cと負極

集電部 2 2 の下面 2 2 c のことである。

[0083] 負極層 2 が主面集電構造を有するとは、負極層 2 が負極層の主面で集電を行う構造を有するという意味である。詳しくは、負極層 2 は、図 1 A に示すように、負極層 2 の主面 2 x で負極集電層 2 1 と接触しつつ、当該負極集電層 2 1 を介して負極端子 2 0 と電氣的に接続されている。負極層 2 の主面集電構造において、負極集電層 2 1 は負極層 2 の主面に積層されていてもよいし、かつ／または負極層 2 は負極集電層 2 1 の主面に積層されていてもよい。主面とは、面積が比較的大きい面のことであり、詳しくは積層方向に垂直な上面および／または下面のことである。主面で集電を行うとは、主として主面から電子が出入りするという意味である。図 1 A において、負極層 2 は負極端子 2 0 側で負極端子 2 0 と直接的に電氣的に接続されているが、端面集電構造における負極層のように、負極集電部を介して負極端子 2 0 と電氣的に接続されていてもよい。負極層 2 が主面集電構造を有する場合、負極層 2 は、図 1 A に示すように、負極集電層 2 1 の両方の主面に積層されてもよいし、または片方の主面に積層されてもよい。

[0084] 負極層 2 が有し得る負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 は、少なくとも導電性材料を含んで成る。負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 は、更に固体電解質を含んで成っていてよい。ある好適な態様では、負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 は、導電性材料および固体電解質を少なくとも含む焼結体から構成されている。負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 に含まれてもよい導電性材料は通常、導電率が比較的大きい材料が用いられ、例えば、炭素材料、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅およびニッケルから成る群から選択される少なくとも 1 種を用いることが好ましい。負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 に含まれてもよい固体電解質は、上記した負極層に含まれてもよい固体電解質と同様の固体電解質から選択されてもよい。

[0085] 負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 は、一体焼結による固体電池の製造コストの低減および固体電池の内部抵抗の低減の観点から、焼結体の形態を

有することが好ましい。負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 が焼結体の形態を有する場合、例えば、負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 は、上記した導電性材料および固体電解質の他、焼結助剤をさらに含む焼結体により構成されてもよい。負極集電層 2 1 および負極集電部 2 2 に含まれる焼結助剤は、例えば、負極層に含まれ得る焼結助剤と同様の材料から選択されてよい。

[0086] 負極集電層の厚みは特に限定されず、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下、特に $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

負極集電部の厚みは通常、負極層と同様の厚みを有していてもよい。

[0087] 負極層は「負極活物質層」とも呼ばれ得る層である。

[0088] 負極層は上記したようにリチウムイオンを吸蔵放出可能な層であることが好ましいが、本発明は負極層がナトリウムイオンを吸蔵放出可能な層であることを妨げるものではない。

[0089] (正極層)

本発明において正極層 1 は特に限定されない。例えば、正極層 1 は正極活物質を含む。正極層 1 は正極活物質粒子を含む焼結体の形態を有することが好ましい。

[0090] 正極層は金属イオンを吸蔵放出可能な層であり、好ましくはリチウムイオンを吸蔵放出可能な層である。正極活物質は、特に限定されず、固体電池の分野で知られている正極活物質が使用可能である。正極活物質として、例えば、ナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物粒子、オリ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。好ましく用いられるナシコン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の具体例としては、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等が挙げられる。好ましく用いられるオリビン型構造を有するリチウム含有リン酸化合物の具体例としては、 $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 LiMnPO_4 等が挙げられる。好ましく用いられるリチウム含有層

状酸化物粒子の具体例としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等が挙げられる。好ましく用いられるスピネル型構造を有するリチウム含有酸化物の具体例としては、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。本発明で用いるLISICON型固体電解質との共焼結時における反応性の観点から、正極活物質として、 LiCoO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 等のリチウム含有層状酸化物がより好ましく用いられる。なお、これらの正極活物質粒子のうちの1種のみを用いてもよいし、複数種類を混合して用いてもよい。

[0091] 正極層において正極活物質がナシコン型構造を有するとは、当該正極活物質（特にその粒子がナシコン型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者によりナシコン型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、正極層において正極活物質がナシコン型構造を有するとは、当該正極活物質（特にその粒子）は、X線回折において、いわゆるナシコン型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。好ましく用いられるナシコン型構造を有する正極活物質としては、上記で例示した化合物が挙げられる。

[0092] 正極層において正極活物質がオリビン型構造を有するとは、当該正極活物質（特にその粒子）がオリビン型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者によりオリビン型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、正極層において正極活物質がオリビン型構造を有するとは、当該正極活物質（特にその粒子）は、X線回折において、いわゆるオリビン型の結晶構造に固有のミラー指数に対応する1つ以上の主要なピークを所定の入射角度において示すことを意味する。好ましく用いられるオリビン型構造を有する正極活物質としては、上記で例示した化合物が挙げられる。

[0093] 正極層において正極活物質がスピネル型構造を有するとは、当該正極活物質（特にその粒子）がスピネル型の結晶構造を有するという意味であり、広

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

- [0094] 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。
- [0095] 正極活物質は、所定の金属原子を含有する原料化合物を用いること以外、負極活物質と同様の方法により得ることができるし、または市販品として入手することもできる。
- [0096] 正極層における正極活物質の化学組成および結晶構造は通常、焼結時の元素拡散によって変化する。正極活物質は、負極層および固体電解質層とともに焼結した後の固体電池において、上記した化学組成および結晶構造を有していることが好ましい。
- [0097] 正極活物質の平均粒径は、特に限定されず、例えば、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上、 $10\ \mu\text{m}$ 以下であってもよく、好ましくは $0.05\ \mu\text{m}$ 以上、 $4\ \mu\text{m}$ 以下である。
- [0098] 正極活物質の平均粒径は、負極層における負極活物質の平均粒径と同様の方法により求めることができる。
- [0099] 正極層における正極活物質の平均粒径は通常、製造時において使用された正極活物質の平均粒径がそのまま反映される。特に、正極粒子にLCOを使用した場合はそのまま反映される。
- [0100] 正極層における正極活物質の粒子形状は、特に限定されず、例えば、球状

形状、扁平形状、不定形状いずれの粒子形状であってもよい。

- [0101] 正極層における正極活物質の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、30%以上90%以下であることが好ましく、40%以上70%以下であることがより好ましい。
- [0102] 正極層は、正極活物質に加え、例えば、固体電解質、焼結助剤および導電助剤等をさらに含んでもよい。
- [0103] 正極層に含まれる固体電解質の種類は特に限定されない。正極層に含まれる固体電解質として、例えば、ガーネット型構造を有する固体電解質 ($\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4})\text{O}_{12}$ 、 $(\text{Li}_{6.4}\text{Al}_{0.2})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.5}\text{Mo}_{0.25})\text{O}_{12}$ 、 LISICON 型構造を有する固体電解質 $\text{Li}_{3+x}(\text{V}_{1-x}\text{Si}_x)\text{O}_4$ 、ペロブスカイト型構造を有する固体電解質 $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ 、アモルファス構造を有する固体電解質 $\text{Li}_3\text{BO}_3-\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 等が挙げられる。このうち、本発明で用いる LISICON 型固体電解質との共焼結時の反応性の観点から、ガーネット型構造を有する固体電解質、 LISICON 型構造を有する固体電解質を用いることが特に好ましい。
- [0104] 正極層の固体電解質は、所定の金属原子を含有する原料化合物を用いること以外、負極活物質と同様の方法により得ることができるし、または市販品として入手することもできる。
- [0105] 正極層における固体電解質の平均化学組成および結晶構造は通常、焼結時の元素拡散によって変化する。当該固体電解質は、負極層および固体電解質層とともに焼結した後の固体電池において、上記した平均化学組成および結晶構造を有していることが好ましい。
- [0106] 正極層における固体電解質の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上および固体電池の高エネルギー密度化のバランスの観点から、20%以上60%以下であることが好ましく、30%以上45%以下であることがより好ましい。
- [0107] 正極層における焼結助剤としては、負極層における焼結助剤と同様の化合

物が使用可能である。

- [0108] 正極層における焼結助剤の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上および固体電池の高エネルギー密度化のバランスの観点から、0.1%以上20%以下であることが好ましく、1%以上10%以下であることがより好ましい。
- [0109] 正極層における導電助剤は、固体電池の分野で知られている、あらゆる導電助剤が使用可能である。そのような導電助剤としては、例えば、Ag（銀）、Au（金）、Pd（パラジウム）、Pt（白金）、Cu（銅）、Sn（錫）、Ni（ニッケル）などの金属材料；およびアセチレンブラック、ケッチェンブラック、Super P（登録商標）、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。正極層の導電助剤として、負極層における断面視細長形状の導電助剤を用いてもよい。
- [0110] 正極層における導電助剤の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上および固体電池の高エネルギー密度化のバランスの観点から、10%以上50%以下であることが好ましく、20%以上40%以下であることがより好ましい。
- [0111] 正極層において、空隙率は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは20%以下、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下である。
- [0112] 正極層の空隙率は、負極層の空隙率と同様の方法により測定された値を用いている。
- [0113] 正極層1は、図1Aおよび図1Bに示すように主面集電構造を有していてもよいし、または端面集電構造を有していてもよい。正極層は、製造コストの低減の観点から、主面集電構造を有することが好ましい。
- [0114] 正極層1が主面集電構造を有するとは、正極層1が正極層の主面で集電を行う構造を有するという意味である。詳しくは、正極層1は、図1Aおよび図1Bに示すように、正極層1の主面1xで正極集電層11と接触しつつ、当該正極集電層11を介して正極端子10と電氣的に接続されている。正極

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

[0115] 正極層 1 が端面集電構造を有するとは、正極層 1 が正極端子 1 0 側にて正極層 1 の端面（特に端面のみ）で集電を行う構造を有するという意味である。詳しくは、正極層 1 は、正極端子 1 0 側にて正極層 1 の端面（特に端面のみ）で正極集電部と接触しつつ、当該正極集電部を介して正極端子 1 0 と電氣的に接続されていてもよいし、または正極端子 1 0 側にて正極層 1 の端面（特に端面のみ）で、正極端子 1 0 と直接的かつ電氣的に接続されていてもよい。

[0116] 正極層 1 が有し得る正極集電層 1 1 および正極集電部は、少なくとも導電性材料を含んで成る。正極集電層 1 1 および正極集電部は、更に固体電解質を含んで成っていてよい。ある好適な態様では、正極集電層 1 1 および正極集電部は、導電性材料および固体電解質を少なくとも含む焼結体から構成されている。正極集電層 1 1 および正極集電部に含まれてもよい導電性材料は通常、導電率が比較的大きい材料が用いられ、例えば、負極集電層および負極集電部と同様の導電性材料から選択されてもよい。正極集電層 1 1 および正極集電部に含まれてもよい固体電解質は、上記した負極層に含まれてもよい固体電解質と同様の固体電解質から選択されてもよい。

[0117] 正極集電層 1 1 および正極集電部は、一体焼結による固体電池の製造コス

トの低減および固体電池の内部抵抗の低減の観点から、焼結体の形態を有することが好ましい。正極集電層 11 および正極集電部が焼結体の形態を有する場合、例えば、正極集電層 11 および正極集電部は、上記した導電性材料および固体電解質の他、焼結助剤をさらに含む焼結体により構成されてもよい。正極集電層 11 および正極集電部に含まれる焼結助剤は、例えば、負極層に含まれ得る焼結助剤と同様の材料から選択されてよい。

[0118] 正極集電層の厚みは特に限定されず、例えば、 $1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下、特に $1\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下であってもよい。

正極集電部の厚みは通常、正極層と同様の厚みを有していてもよい。

[0119] 正極層は「正極活物質層」と呼ばれ得る層である。

[0120] 正極層は上記したようにリチウムイオンを吸蔵放出可能な層であることが好ましいが、本発明は正極層がナトリウムイオンを吸蔵放出可能な層であることを妨げるものではない。

[0121] (固体電解質層)

本発明において固体電解質層 3 は特に限定されない。固体電解質層 3 は、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、L I S I C O N 型構造を有し、かつ少なくとも V を含む固体電解質（以下、「第 1 固体電解質」ということがある）を含むことが好ましい。固体電解質層は、当該第 1 固体電解質を含む焼結体の形態を有することが好ましい。

[0122] 固体電解質層において第 1 固体電解質が有する L I S I C O N 型構造は、 β_1 構造、 β_{11} 型構造、 β_{11}' 型構造、 T_1 型構造、 T_{11} 型構造、 γ_{11} 型構造、および γ_0 型構造を包容する。すなわち、固体電解質層は β_1 構造、 β_{11} 型構造、 β_{11}' 型構造、 T_1 型構造、 T_{11} 型構造、 γ_{11} 型構造、 γ_0 型構造またはこれらの複合構造を有する 1 種以上の固体電解質を含んでもよい。第 1 固体電解質が有する L I S I C O N 型構造は、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、 γ_{11} 型構造であることが好ましい。

[0123] 固体電解質層において第 1 固体電解質が γ_{11} 型構造を有するとは、当該固体電解質が γ_{11} 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_1 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質が γ_1 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる γ_1 - 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。 γ_1 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、ICDD Card No. 01-073-2850が挙げられる。

[0124] 固体電解質層において第1固体電解質が β_1 型構造を有するとは、当該固体電解質が β_1 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_1 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質が β_1 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる β_1 - 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。 β_1 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、以下の表に記載のXRDデータ（面間隔d値と対応するミラー指数）を示す。

[0125]

[表1]

$d(\text{\AA})$	$\text{Li}_3\text{CoSiO}_4$ $\beta_1, 25^\circ\text{C}$	
	l	hkl
5.4	80	110
4.08	60	120
3.88	60	101
3.65	100	111, 021
3.14	20	200, 121
3.10	40	130
2.71	80	220
2.68	60	040
2.47	80	002
2.38	60	221
2.36	20	041

[0126] 固体電解質層において第1固体電解質が β_{11} 型構造を有するとは、当該固体電解質が β_{11} 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_{11} 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質が β_{11} 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる β_{11} - 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。 β_{11} 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J. solid state chem」(A.R. West et al, J. solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、ICDD Card No. 00-024-0675が挙げられる。

[0127] 固体電解質層において第1固体電解質が β_{11}' 型構造を有するとは、当該固体電解質が β_{11}' 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_{11}' 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を

有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質が β_{11}' 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる β_{11}' - 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。 β_{11}' 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、以下の表に記載のXRDデータ（面間隔d値と対応するミラー指数）を示す。

[0128] [表2]

$\text{Li}_2\text{CoGeO}_4$		
$\beta_{11}', 25^\circ\text{C}$		
$d(\text{\AA})$	I	hkl
		010
4.17	80	110
3.96	80	101
3.70	10	011
3.20	20	200, 111
2.75	100	210
2.74	60	020
2.50	80	002
		120

[0129] 固体電解質層において第1固体電解質が T_1 型構造を有するとは、当該固体電解質が T_1 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により T_1 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質が T_1 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる T_1 - 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。 T_1 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば

、ICDD Card No. 00-024-0668が挙げられる。

[0130] 固体電解質層において第1固体電解質が T_{11} 型構造を有するとは、当該固体電解質が T_{11} 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により T_{11} 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質が T_{11} 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる $T_{11}-Li_3VO_4$ 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。 T_{11} 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、ICDD Card No. 00-024-0669が挙げられる。

[0131] 固体電解質層において第1固体電解質が γ_0 型構造を有するとは、当該固体電解質が γ_0 型の結晶構造を有するという意味であり、広義には、固体電池の分野の当業者により γ_0 型の結晶構造と認識され得る結晶構造を有することをいう。狭義には、固体電解質層において第1固体電解質が γ_0 型構造を有するとは、当該固体電解質は、X線回折において、いわゆる $\gamma_0-Li_3VO_4$ 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。 γ_0 型構造を有する化合物（すなわち固体電解質）は、例えば、文献「J.solid state chem」(A.R.West et.al, J.solid state chem., 4, 20-28(1972))に記載されており、その一例として、例えば、以下の表に記載のXRDデータ（面間隔d値と対応するミラー指数）を示す。

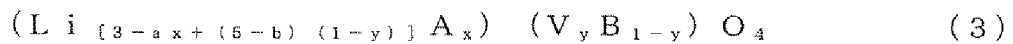
[0132]

[表3]

$d(\text{\AA})$	$\text{Li}_2\text{CoSiO}_4$ $\gamma, 25^\circ\text{C}$	
	l	hkl
5.4	60	110, 020
4.08	80	120
3.92	60	101
3.69	20	111, 021
3.67	100	
3.16	20	121
3.10	60	200, 130, 210
2.90	20	031
2.71	100	220
2.68	60	040
2.65	20	131
2.64	20	
2.59	20	211
2.57	20	
2.51 ₂	100	002

[0133] 固体電解質層において、第1固体電解質は、一般式(3)：

[化3]



で表される平均化学組成を有することがより好ましい。

[0134] 式(3)中、Aは、Na(ナトリウム)、K(カリウム)、Mg(マグネシウム)、Ca(カルシウム)、およびZn(亜鉛)からなる群から選択される1種類以上の元素である。

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

x は、 $0 \leq x \leq 1$ 、 0 、特に $0 \leq x \leq 0.2$ の関係を有する。

y は、 $0 < y < 1$ 、 0 、特に $0.05 \leq y < 0.93$ の関係を有し、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは $0.4 \leq y \leq 0.9$ 、より好ましくは $0.6 \leq y \leq 0.9$ の関係を有する。

a は A の平均価数であり、式(1)における A の平均価数と同様である。

b は B の平均価数であり、式(1)における B の平均価数と同様である。

[0135] 式(3)中、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましい実施態様においては、以下の通りである：

A は、 $A1$ である。

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

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

y は、 $0.7 \leq y \leq 0.9$ の関係を有し、好ましくは 0.8 である。

[0136] 固体電解質層における第1固体電解質の平均化学組成は、固体電解質層の厚み方向における第1固体電解質の化学組成の平均値を意味する。第1固体電解質の平均化学組成は、固体電池を破断し、SEM-EDX（エネルギー分散型X線分光法）を用いて、固体電解質層の厚み方向全体が収まる視野にてEDXによる組成分析を行うことで分析および測定可能である。

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

[0137] 固体電解質層の第1固体電解質は、所定の金属原子を含有する原料化合物を用いること以外、負極活物質と同様の方法により得ることができるし、ま

たは市販品として入手することもできる。

- [0138] 固体電解質層における第1固体電解質の化学組成および結晶構造は通常、焼結時の元素拡散によって変化する。当該第1固体電解質は、負極層および正極層とともに焼結した後の固体電池において、上記した化学組成および結晶構造を有していることが好ましい。特に、第1固体電解質の化学組成は、負極層とともに、例えば750℃で1分間程度の高速焼結を行った場合、製造時において使用された固体電解質の化学組成がそのまま反映されるが、750℃で1時間程度の長時間焼結を行った場合、負極層の負極活物質からの元素拡散が進行し、通常はV量が増加する。
- [0139] 固体電解質層における第1固体電解質の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、10%以上80%以下であることが好ましく、20%以上60%以下であることがより好ましく、30%以上60%以下であることがさらに好ましい。
- [0140] 固体電解質層における第1固体電解質の体積割合は、正極活物質の体積割合と同様の方法により、測定することができる。
- [0141] 固体電解質層はガーネット型構造を有する固体電解質（以下、単に「第2固体電解質」ということがある）をさらに含むことが好ましい。固体電解質層が第2固体電解質を含むことで、上記したように、固体電解質層の絶縁性を向上させることができる。これは、第2固体電解質は充放電中に還元されにくいいため、電子が注入されにくいこと、および固体電解質中での第1固体電解質の屈曲度が増大し、電子抵抗が増大するためだと考えられる。
- [0142] 第2固体電解質は、負極層に含まれることが好ましいガーネット型構造を有する固体電解質と同様であり、負極層の説明で記載したガーネット型構造を有する固体電解質と同様の範囲内から選択されてもよい。固体電解質層および負極層が共に、ガーネット型構造を有する固体電解質を含む場合、固体電解質層に含まれるガーネット型構造を有する固体電解質と、負極層に含まれるガーネット型構造を有する固体電解質とは、同じ化学組成を有していてもよいし、または相互に異なる化学組成を有していてもよい。

[0143] 固体電解質層Bとして好ましい固体電解質は、前記した式(2)中において以下の通りの化学組成を有する固体電解質である：

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

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

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

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

aはAの平均価数である。

bはBの平均価数である。

[0144] 固体電解質層における第2固体電解質の平均化学組成は、固体電解質層の厚み方向における第2固体電解質の化学組成の平均値を意味する。第2固体電解質の平均化学組成は、固体電池を破断し、SEM-EDX(エネルギー分散型X線分光法)を用いて、固体電解質層の厚み方向全体が収まる視野にてEDXによる組成分析を行うことで分析および測定可能である。

[0145] 固体電解質層における第2固体電解質の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、10%以上80%以下であることが好ましく、20%以上70%以下であることがより好ましく、40%以上60%以下であることがさらに好ましい。

[0146] 固体電解質層における第2固体電解質の体積割合は、正極活物質の体積割合と同様の方法により、測定することができる。

[0147] 固体電解質層は、固体電解質に加え、例えば、焼結助剤等をさらに含んでもよい。負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、負極層または固体電解質層の少なくとも一方、好ましくは両方は、焼結助剤をさらに含むことが好ましい。負極層または固体電解質層の少なくとも一方は焼結助剤をさらに含むとは、負極層または固体電解質層の一方が焼結助剤をさらに含んでもよいし、またはそれらの両方が焼結助剤をさらに含んでもよいことを意

味する。

[0148] 固体電解質層における焼結助剤としては、負極層における焼結助剤と同様の化合物が使用可能である。

[0149] 固体電解質層における焼結助剤の体積割合は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上および固体電池の高エネルギー密度化のバランスの観点から、0.1%以上20%以下であることが好ましく、1%以上10%以下であることがより好ましい。

[0150] 固体電解質層の厚みは通常、0.1 μm 以上200 μm 以下、好ましくは0.1~30 μm であり、固体電解質層の薄型化の観点から、より好ましくは20~1 μm である。

[0151] 固体電解質層の厚みは、SEM画像において任意の10箇所測定された厚みの平均値を用いている。

[0152] 固体電解質層において、空隙率は特に限定されず、負極活物質の利用率のさらなる向上の観点から、好ましくは20%以下、より好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下である。

[0153] 固体電解質層の空隙率は、負極層の空隙率と同様の方法により測定された値を用いている。

[0154] 固体電解質層の化学組成は、固体電解質層中で必ずしも均質である必要はなく、例えば厚み方向で化学組成が変化していてもよい。特に、固体電解質層の第1固体電解質の平均組成が上記を満たすことで、絶縁性を向上させることができる。

[0155] 固体電解質層は、上記したようにリチウムイオンを伝導可能な層であることが好ましいが、本発明は固体電解質層がナトリウムイオンを伝導可能な層であることを妨げるものではない。

[0156] (保護層)

保護層5は、図1Aの紙面上に示すように、少なくとも固体電池の上下面に形成されるものであり、好ましくは固体電池の全ての側面にも形成される。保護層5は、電氣的、物理的および化学的に、固体電池（特に正極層、負

極層および固体電解質層等の電池要素)を保護するためのものである。

[0157] 保護層5は通常、絶縁性物質からなっている。絶縁性物質とは、イオン伝導性および電子伝導性を有さない物質という意味である。従って、絶縁性物質とは、イオン伝導性および電子伝導性を有さない無機物質のことである。イオン伝導性を有さない無機物質とは、イオン伝導性が $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以下である無機物質という意味である。より長期的に電池の劣化を抑制する観点から、イオン伝導性は $1 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 以下であることが好ましい。電子伝導性を有さない無機物質とは、電子伝導性が $1 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ 以下である無機物質という意味である。より長期的に電池の劣化を抑制する観点から、電子伝導性は $1 \times 10^{-10} \text{ S/cm}$ 以下であることが好ましい。

[0158] 保護層5がこのような絶縁性物質から構成されると、保護層5は優れた耐湿性、耐環境性および耐久性を有する。詳しくは、保護層5は、樹脂(例えば高分子化合物)を含む保護層と比較して、電池要素との接合強度が高い保護層とすることができる。その結果として、保護層5は、高分子化合物を含む保護層と比較して、固体電池の膨張および収縮をより十分に防止することができ、結果として電池性能の低下をより十分に抑制できる。

[0159] 保護層5を構成する絶縁性物質としては特に限定されず、例えば、ガラスやセラミックスが挙げられる。ガラスとしては、石英ガラス(SiO_2)や、 SiO_2 と PbO 、 B_2O_3 、 MgO 、 ZnO 、 Bi_2O_3 、 Na_2O 、 Al_2O_3 の少なくとも1つから選ばれるものとを組合わせた複合酸化物系ガラス等が挙げられる。セラミックスとしては、アルミナ、コージライト、ムライト、ステアタイト、フォルステライト等が挙げられる。保護層はこれらの物質からなる群から選択される1種以上の材料から構成されてもよい。保護層は、電池要素をショートさせない限り、電子伝導性を有する材料(例えば、金属)を含んでもよい。保護層が電子伝導性を有する材料を含む場合、電子伝導性材料の含有割合は、例えば1体積%以下であってもよい。保護層が電子伝導性材料(例えば、金属)を含むことにより、電池反応により発生する熱を外部に円滑に逃がすことができる。

[0160] 保護層は上記した絶縁性物質粒子を含む焼結体により構成されている。保護層を構成する焼結体は、絶縁性物質粒子間に気孔を有するものの、その厚み方向（例えば、積層方向L）において、水分およびガス（二酸化炭素）の吸着、吸収および透過を抑制し得る程度の緻密性を有する。

[0161] 保護層は、高分子化合物等の樹脂を含んでもよく、例えば、製造時に使用される高分子化合物および／またはその熱分解物が残留していてもよい。保護層における高分子化合物およびその熱分解物等の残留物の含有量は通常、保護層全量に対して、0.1重量%以下、特に0.01重量%以下である。なお、正極層、正極集電層、正極集電部、負極層、負極集電層、負極集電部、固体電解質層および後述の電極分離部においても、保護層においてと同様に、残留物が残留していてもよい。例えば、正極層、正極集電層、正極集電部、負極層、負極集電層、負極集電部、固体電解質層および電極分離部の各層または各部における残留物の含有量は、当該各層全量に対する値として、保護層における残留物の含有量範囲と同様の範囲内であってもよい。

[0162] 保護層の気孔率は例えば、0.1体積%以上20体積%以下、特に1体積%以上10体積%以下であってよい。気孔率は重量気孔率法、CTスキャンを用いた計算トモグラフィ法、液浸法などによって測定された値を用いている。

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

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

[0163] 保護層は、絶縁性物質に加え、例えば、焼結助剤等をさらに含んでもよい。保護層は、焼結助剤をさらに含むことが好ましい。保護層における焼結助剤としては、負極層における焼結助剤と同様の化合物が使用可能である。

[0164] 保護層は、電池性能の低下をより一層、抑制する観点から、最も厚い部分

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

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

[0165] 保護層は固体電池の上下面を覆っている。保護層は、当該保護層により覆われている電池要素の上下面と、図1Aおよび図1Bに示すように直接的に接していてもよいし、または電池要素を構成する層以外の層を介して間接的に接していてもよい。保護層が電池要素の上下面と直接的に接しているとは、電池要素を構成する層以外の層が、保護層と電池要素との間に介在することなく、保護層の表面と電池要素の表面とが直接的に接しているという意味である。

[0166] 保護層は当該保護層により覆われている電池要素の上下面と焼結体同士の一部焼結をなしていることが好ましい。保護層が当該保護層により覆われている電池要素の上下面と焼結体同士の一部焼結をなしているとは、保護層が当該保護層により覆われている電池要素の上下面と焼結により接合されているという意味である。詳しくは、保護層と、当該保護層により覆われている電池要素の上下面とは、いずれも焼結体でありながら、一体的に焼結されている。例えば、保護層および電池要素は一体焼結された構成を採っていることが好ましい。なお、保護層と当該保護層により覆われている電池要素の上下面との間において厳密に全部が一体化されていなければならないというわけではなく、一部分が一体化されていなくてもよい。保護層と当該保護層により覆われている電池要素の上下面とは全体として一体化されていればよい。

[0167] 保護層により覆われている電池要素の上下面は通常、電池要素の最外層の表面である。電池要素の最外層とは、電池要素を構成する層のうち、最上位

に配置される最上層と最下位に配置される最下層のことである。最外層の表面は最上層の上面および最下層の下面のことである。

[0168] (電極分離部)

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

[0169] 電極分離部15(すなわち正極分離部)は、正極層1の周囲に配置されることにより、かかる正極層1を負極端子20から離間させる。電極分離部25(すなわち負極分離部)はまた、負極層2の周囲に配置されることにより、かかる負極層2を正極端子10から離間させる。

[0170] 電極分離部15, 25は、例えば固体電解質、絶縁性物質およびそれらの混合物等からなる群から選択される1種以上の材料から構成されることが好ましい。

電極分離部15, 25を構成し得る固体電解質は、固体電解質層を構成し得る固体電解質と同様の材料が使用可能である。

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

[0171] 電極分離部は焼結助剤をさらに含むことが好ましい。電極分離部における焼結助剤としては、負極層における焼結助剤と同様の化合物が使用可能である。

[0172] (電極端子)

本発明の固体電池は、2つの対向する側面の各々に、正極層または負極層と電氣的に接続された電極端子10, 20を有する。正極層と電氣的に接続された電極端子を正極端子と称し、負極層と電氣的に接続された電極端子を負極端子20と称する。また電極端子は端面電極とも称される部材である。本発明の固体電池は、電極端子10, 20を相互に平行に、かつ積層方向にも平行に有している。電極端子は、導電率が大きい導電性材料を含んで成ることが好ましい。電極端子を構成するための導電性材料の具体的な材質としては、特に限定されるわけではないが、導電性の観点から、例えば、金、

銀、銅、白金、錫、パラジウム、アルミニウム、チタン、ニッケル、無酸素銅、Cu-Sn合金、Cu-Zr合金、Cu-Fe合金、Cu-Cr-Sn-Zn合金、42合金（Ni-Fe合金）、コバル合金）からなる群から選択される少なくとも一種の導電性金属（すなわち金属または合金）を挙げることができる。

[0173] 電極端子10、20の厚みは、特に限定されず、例えば1 μ m以上1mm以下、特に10 μ m以上100 μ m以下であってもよい。

[0174] [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。

[0175] グリーンシート法について説明する。

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

[0176] 負極活物質に対して、導電助剤、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストをシートの上に塗布し、乾燥させることにより負極層を構成するためのグリーンシートを形成する。負極層用グリーンシートに、固体電解質および／または焼結助剤等を含ませてもよい。

[0177] 固体電解質に対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストを塗布し、乾燥させることにより、固体電解質層を構成するためのグリーンシートを作製する。固体電解質層用のグリーンシートに、焼結助剤等を含ませてもよい。

[0178] 絶縁性物質に対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストを塗布し、乾燥させることにより、保護層を構成するためのグリーンシートを作製する。保護層用のグリーンシートに、焼結助剤等を含ませてもよい。

[0179] 固体電解質および／または絶縁性物質に対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、ペーストを調製する。そのペーストを塗布し、乾燥させることにより、電極分離部を構成するためのグリーンシートを作製する。電極分離部用のグリーンシートに、焼結助剤等を含ませてもよい。

[0180] 導電性材料に対して、溶剤、樹脂等を適宜混合することにより、電極端子用ペーストを調製する。

[0181] 次に、上記の方法で得られたグリーンシートを適宜積層することにより積層体を作製する。作製した積層体をプレスしてもよい。好ましいプレス方法としては、静水圧プレス法等が挙げられる。

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

[0182] 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。

[0183] 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

[0184] [材料の製造]

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

[0185] (1) ガーネット型固体電解質粉末(負極層の固体電解質粉末および固体電解質層の第2固体電解質粉末)の製造

実施例および比較例で使用のガーネット型固体電解質粉末を以下の通り製造した。

原料には水酸化リチウム一水和物 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、水酸化ランタン $\text{La}(\text{OH})_3$ 、酸化ジルコニウム ZrO_2 、酸化ガリウム Ga_2O_3 、酸化アルミニウム Al_2O_3 、酸化ニオブ Nb_2O_5 、酸化タンタル Ta_2O_5 、酸化モリブデン MoO_3 を用いた。

各原料を、化学組成が所定の化学組成となるように秤量し、水を添加し、100mlのポリエチレン製ポリポットに封入してポット架上で150rpm、16時間回転し、原料を混合した。また、Li源である水酸化リチウム一水和物 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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°Cで5時間仮焼することで目的相を得た。

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

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

[0186] (2) 正極活物質粉末、負極活物質粉末およびLISICON型固体電解質粉末（固体電解質層の第1固体電解質粉末）の製造

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

原料には水酸化リチウム一水和物 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、五酸化バナジウム V_2O_5 、酸化ケイ素 SiO_2 、酸化ゲルマニウム GeO_2 、酸化リン P_2O_5 、酸化アルミニウム Al_2O_3 、酸化亜鉛 ZnO を用いた。

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

得られたスラリーを蒸発および乾燥させた後、空気中にて800°Cで5時

間仮焼を行った。

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

粉碎粉を再度、900℃にて5時間本焼を行った。

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

[0187] (3) 焼結助剤粉末の製造

実施例および比較例で使用する焼結助剤粉末を以下の通り製造した。

原料には水酸化リチウム-水和物 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、酸化ホウ素 B_2O_3 、炭酸リチウム Li_2CO_3 、酸化アルミニウム Al_2O_3 を用いた。

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

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

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

[0188] (4) 扁平状Ag粉

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

平均一次粒径 $0.2\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ の球状Ag粉を1~20時間ビーズミル処理を施すことで、種々のアスペクト比率および短辺 b を有する扁平状Ag粉B~Hを得た。ビーズ処理の処理時間が長いほど、アスペクト比は大きくなり、当該処理時間が短いほど、アスペクト比は小さくなる。使用される球

状A g 粉の平均一次粒径が大きいほど、b 値は大きくなり、当該平均一次粒径が小さいほど、b 値は小さくなる。

得られた扁平状A g 粉Bのアスペクト (a/b) 比は4.4、bは0.5 μm であった。

得られた扁平状A g 粉Cのアスペクト (a/b) 比は4.5、bは1.5 μm であった。

得られた扁平状A g 粉Dのアスペクト (a/b) 比は4.6、bは2.2 μm であった。

得られた扁平状A g 粉Eのアスペクト (a/b) 比は2.3、bは0.9 μm であった。

得られた扁平状A g 粉Fのアスペクト (a/b) 比は3.5、bは0.9 μm であった。

得られた扁平状A g 粉Gのアスペクト (a/b) 比は7.0、bは0.8 μm であった。

得られた扁平状A g 粉Hのアスペクト (a/b) 比は12.1、bは0.7 μm であった。

[0189] (5) 繊維状A g 粉

繊維状A g 粉Aとして、市販の銀ナノワイヤー (アスペクト (a/b) 比 = 17、短辺長b = 0.6 μm 、アルドリッチ社製) を用いた。

[0190] (6) 扁平状Cu 粉

球状Cu 粉 (平均一次粒径2.8 μm 、DOWAエレクトロニクス社製) を、ビーズミル処理をすることにより、アスペクト (a/b) 比4.5およびb値1.2 μm の扁平状Cu 粉Aを得た。

[0191] [実施例1]

(固体電池の製造)

図4Aに示す固体電池 (単極評価用固体電池) を以下の方法により製造した。なお、本実施例における固体電池の製造方法に関する以下の記載は、他の実施例/比較例で引用されるため、当該以下の記載には、他の実施例/比

較例における方法および情報も併記されている。

[0192] ・負極層用グリーンシート

負極活物質として Li_3VO_4 (β_{11} - Li_3VO_4 型)、固体電解質粉末として $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3(\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5})\text{O}_{12}$ (ガーネット型)、断面視細長形状の導電助剤として扁平状Ag粉A、焼結助剤として Li_3BO_3 を秤量し、ブチラール樹脂、アルコール、バインダと混練することで、負極層用スラリーを作製した。負極活物質、固体電解質、導電助剤、焼結助剤の体積比率は $(60-x) : 35 : x : 5$ とした $(10 \leq x \leq 25)$ 。実施例1では、 $x = 20$ とした。

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

[0193] ・固体電解質層用グリーンシート

第1固体電解質として $\text{Li}_{3.2}(\text{V}_{0.8}\text{Si}_{0.2})\text{O}_4$ (γ_{11} 型)、第2固体電解質として $(\text{Li}_{6.4}\text{Ga}_{0.05}\text{Al}_{0.15})\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (ガーネット型)および焼結助剤として Li_3BO_3 を秤量し、ブチラール樹脂、アルコール、バインダと混練することで、固体電解質層用スラリーを作製した。第1固体電解質、第2固体電解質、および焼結助剤粉末の体積比率は $47.5 : 47.5 : 5$ とした。

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

[0194] 次に、負極層用グリーンシートおよび固体電解質層用グリーンシートを相互に積層し、圧着することで積層体を得た。

積層体を $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ の上面視寸法の正方形形状(平面視形状)に切断した。その後、図4Aに示すように、負極層用グリーンシートにおける固体電解質層用グリーンシートとは反対側の面に、負極集電層21のためのAgペースト塗布層を形成した。得られた積層体を2枚の多孔性のセッターで挟持し、 400°C でバインダを除去した後、 750°C にて焼結を行った。実施例20、21、および比較例6のみ、導電助剤もしくは活物質の焼成時

の酸化を抑制するために、 N_2/H_2 下の還元雰囲気下で焼成を行った。それ以外の実施例、比較例ではAir雰囲気にて焼成を行った。

その後、固体電解質層の負極層とは反対側の面に対極兼参照極としてLi金属50を張り付け、60℃、200MPaの条件でWIP(Warm Isostatic Pressing)処理を施すことで、固体電池を製造した。その後、固体電池を2032型のコインセルで封止して評価を行った。

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

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

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

[0195] (測定および評価)

・全導電助剤の面積割合

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

[0196] ・断面視細長形状の導電助剤の面積割合

全導電助剤の面積割合の測定方法で撮影されたSEM画像の負極層中で確認された断面視細長形状の導電助剤の面積割合を求めた。詳しくは、断面視細長形状の導電助剤の含有量は、任意の10箇所において測定された値の平均値であって、負極層（すなわち負極層における各視野の全面積）に対する面積割および全導電助剤（すなわち各視野における全導電助剤の面積）に対する断面視細長形状の導電助剤の面積割合として求めた。

[0197] ・配向角度30°以下の断面視細長形状の導電助剤の面積割合

全導電助剤の面積割合の測定方法で撮影されたSEM画像の負極層中で確認された配向角度30°以下の断面視細長形状の導電助剤の面積割合を求めた。当該面積割合は、任意の10箇所において測定された値の平均値であり、各視野における全導電助剤の面積に対する配向角度30°以下の断面視細長形状の導電助剤の面積の割合である。

[0198] ・断面視細長形状の導電助剤の平均アスペクト比（ a/b ）

全導電助剤の面積割合の測定方法で撮影されたSEM画像の負極層中で確認された断面視細長形状の導電助剤の平均アスペクト比を求めた。当該アスペクト比は、任意の10箇所において測定された任意の100個の断面視細長形状の導電助剤のアスペクト比の平均値である。

[0199] ・断面視細長形状の導電助剤の平均短辺長 b

全導電助剤の面積割合の測定方法で撮影されたSEM画像の負極層中で確認された断面視細長形状の導電助剤の平均短辺長 b を求めた。当該平均短辺長 b は、任意の10箇所において測定された任意の100個の断面視細長形状の導電助剤の短辺長の平均値である。

[0200] ・負極活物質の利用率

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

定電流充放電試験から得られた初期可逆電気量を負極活物質重量で除算す

ることで、初回可逆容量を算出した。また、負極活物質中のV（バナジウム）が2電子反応進行した際の容量を理論容量とし、上記初期可逆容量を理論容量で除算することで利用率Rを算出した。なお、比較例6、実施例21で用いた $\text{Li}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$ を負極活物質に用いた系では、導電助剤Agの合金化反応を抑制するため、 $0.1\text{V} \sim 2.5\text{V}$ （vs. Li/Li^+ ）で電気量を測定して可逆容量を算出した。定電流充放電試験から得られた初期可逆電気量を負極活物質重量で除算することで、初回可逆容量を算出した。なお、理論容量は上記の電圧範囲で取得可能な容量として、負極活物質中のVが0.3電子反応進行した際の容量とした。

◎； $90\% \leq R \leq 100\%$ （最良）；

○； $85\% \leq R < 90\%$ （良）；

△； $75\% \leq R < 85\%$ （可）（実用上問題なし）；

×； $R < 75\%$ （不可）（実用上問題あり）。

[0201] [実施例2～4]

断面視細長形状の導電助剤の含有量を変化させたこと以外、実施例1と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

[0202] [比較例1～3]

断面視細長形状の導電助剤の代わりに球状導電助剤（球状Ag粉A、平均一次粒径 $0.4\mu\text{m}$ 、昭栄化学社製）を用いたこと、および当該球状導電助剤の含有量を変化させたこと以外、実施例1と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

[0203]

[表4]

断面視細長形状の導電助剤：扁平状導電助剤

	使用された導電助剤種	集電構造	全導電助剤の面積割合(1)(%)	扁平状導電助剤の面積割合(2)(%)	扁平状導電助剤の面積割合(1)(%)	配向角度30°以下(2)(%)	扁平状導電助剤の平均アスペクト比a/b	扁平状導電助剤の平均短辺長b(μm)	負極活物質の利用率(%)	判定	上昇率(%)
比較例 1	球状 A g 粉 A	主面	25	8	2.0	3	3.2	0.65	61	×	—
比較例 2	球状 A g 粉 A	主面	20	5	1.0	1	2.3	0.54	45	×	—
比較例 3	球状 A g 粉 A	主面	15	1	0.15	0	-	0.52	32	×	—
実施例 1	扁平状 A g 粉 A	主面	25	78	19.5	65	4.1	1.2	95	◎	55(A)
実施例 2	扁平状 A g 粉 A	主面	20	80	16.0	68	4.1	1.2	93	◎	107(B)
実施例 3	扁平状 A g 粉 A	主面	15	81	12.2	72	4.2	1.1	92	◎	188(C)
実施例 4	扁平状 A g 粉 A	主面	10	82	8.2	72	4.3	1.3	82	△	—

(1)負極層に対する割合。(2)全導電助剤に対する割合。

配向角度 30°以下；配向角度 30°以下の扁平状導電助剤の面積割合

(A)負極活物質の利用率に関する比較例 1 からの上昇率。

(B)負極活物質の利用率に関する比較例 2 からの上昇率。

(C)負極活物質の利用率に関する比較例 3 からの上昇率。

[0204] なお、比較例 1～3 では、一部の球状導電助剤が連結して扁平粉が観測されている。

また、実施例 1～4 では、一部の扁平粉が焼結時に玉化して扁平粉の比率が低下している。

[0205] 比較例 1～3 には球状導電助剤の含有量を変化させた固体電池の活物質の利用率を示した。球状導電助剤を用いたセルでは、導電助剤の面積比率の低下と共に、活物質の利用率が著しく低下することがわかった。これは、負極層中の導電助剤の導電パスが途切れることで、電子が供給されず、充放電に寄与しない活物質が存在するためであると考えられる。

一方で、実施例 1～4 から、導電助剤として扁平粉を含有することで、導電助剤の含有量が低減しても、可逆容量が高い水準で維持できることがわかった。これは、扁平粉を用いることで、焼結時の玉化が抑制できること、また、導電パス形成能が高いことから、同じ含有量でも球状粉に比べて負極合材層中の導電パスがつながりやすくなるためであると考えられる。

また、扁平粉を含有している場合でも、導電助剤の面積割合が 10% の時には可逆容量の低下が見られた。以上より、導電助剤の面積割合が約 12% 以上（特に 15% 以上）の時に、特に高い利用率が実現でき、好ましいことがわかった。

[0206] [実施例 5, 6 および比較例 4]

球状導電助剤と扁平状導電助剤とを混合して用いたこと、およびこれらの混合比率を変化させて扁平状導電助剤の面積割合を変化させたこと以外、実施例 2 と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

[0207]

[表5]

断面視細長形状の導電助剤：扁平状導電助剤

	使用された導電助剤種	集電構造	全導電助剤の面積割合(1)(%)	扁平状導電助剤の面積割合(2)(%)	扁平状導電助剤の面積割合(1)(%)	配向角度30°以下(2)(%)	扁平状導電助剤の平均長さa [*] 、外比a/b	扁平状導電助剤の平均短辺長さb (μm)	負極活物質の利用率(%)	判定
比較例 2	球状 A g 粉 A	主面	20	5	1.0	1	2.3	0.54	45	×
比較例 4	扁平状 A g 粉 A + 球状 A g 粉 A	主面	20	33	6.6	24	4.1	0.54	72	×
実施例 2	扁平状 A g 粉 A	主面	20	80	16.0	68	4.1	1.2	93	◎
実施例 5	扁平状 A g 粉 A + 球状 A g 粉 A	主面	20	62	12.4	51	4.0	1.3	88	○
実施例 6	扁平状 A g 粉 A + 球状 A g 粉 A	主面	20	40	8.0	34	4.2	1.2	84	△

(1)負極層に対する割合。(2)全導電助剤に対する割合。

配向角度 30°以下：配向角度 30°以下の扁平状導電助剤の面積割合

[0208] なお、比較例 2, 4 および実施例 2, 5, 6 では、導電助剤の面積割合は同じで、扁平状導電助剤の面積割合が異なっている。

[0209] 比較例 2, 4、実施例 2, 5, 6 の比較から、同じ導電助剤の面積割合では、扁平状導電助剤の面積割合の増大と共に、活物質の利用率が向上することがわかった。また、十分な利用率を得るためには上記の扁平状導電助剤の面積割合が 35%以上であることが好ましいことがわかった。また、上記の扁平状導電助剤の面積比率が 50%以上、特に 70%以上となることで、85%以上、特に 90%以上の活物質利用率が得られ、特に好ましいことがわかった。

[0210] [実施例 7～9]

扁平状 Ag 粉の種類を変更したこと以外、実施例 2 と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

[0211]

[表6]

断面視細長形状の導電助剤：扁平状導電助剤

	使用された導電助剤種	集電構造	全導電助剤の面積割合(1)(%)	扁平状導電助剤の面積割合(2)(%)	扁平状導電助剤の面積割合(1)(%)	配向角度30°以下(2)(%)	扁平状導電助剤の平均アスペクト比a/b	扁平状導電助剤の平均短辺長b(μm)	負極活物質の利用率(%)	判定
実施例7	扁平状A g 粉B	主面	20	80	16.0	62	4.0	0.6	98	◎
実施例2	扁平状A g 粉A	主面	20	80	16.0	68	4.1	1.2	93	◎
実施例8	扁平状A g 粉C	主面	20	78	15.6	60	4.2	1.8	88	○
実施例9	扁平状A g 粉D	主面	20	79	15.8	61	4.3	2.5	81	△

(1)負極層に対する割合。(2)全導電助剤に対する割合。
 配向角度 30°以下：配向角度 30°以下の扁平状導電助剤の面積割合

[0212] なお、実施例7～9には、アスペクト比は同程度で、短辺の厚みが変化し

た扁平状導電助剤を用いた際の活物質の利用率を示した。

[0213] 活物質の利用率は、扁平状導電助剤の短辺の厚み b が小さくなるほど、上昇することがわかった。これは、同じアスペクト比であれば、短辺 b が小さいほど活物質と導電助剤との接触面積が増大するためであると考えられる。今回、 b の値を $2.0 \mu\text{m}$ 以下、特に $1.5 \mu\text{m}$ 以下とすることで、より高い活物質の利用率が得られることがわかった。

[0214] [実施例 10～13]

短辺の厚みは同等で、かつアスペクト比を変化させた扁平状導電助剤を用いたこと以外、実施例 2 と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

[0215]

[表7]

断面視細長形状の導電助剤：扁平状導電助剤

	使用された導電助剤種	集電構造	全導電助剤の面積割合(1)(%)	扁平状導電助剤の面積割合(2)(%)	扁平状導電助剤の面積割合(1)(%)	配向角度30°以下(2)(%)	扁平状導電助剤の平均アスペクト比a/b	扁平状導電助剤の平均短辺長b(μm)	負極活物質の利用率(%)	判定
実施例 2	扁平状 A g 粉 A	主面	20	80	16.0	68	4.1	1.2	93	◎
実施例 10	扁平状 A g 粉 E	主面	20	76	15.2	64	2.1	1.1	83	△
実施例 11	扁平状 A g 粉 F	主面	20	79	15.8	67	3.2	1.2	91	◎
実施例 12	扁平状 A g 粉 G	主面	20	80	16.0	70	6.2	1.3	93	◎
実施例 13	扁平状 A g 粉 H	主面	20	82	16.4	78	10.5	1.2	83	△

(1)負極層に対する割合。(2)全導電助剤に対する割合。

配向角度 30°以下：配向角度 30°以下の扁平状導電助剤の面積割合

[0216] 表7からアスペクト比が2.5以上10以下、特に3以上8以下のときに特に高い利用率が得られ、好ましいことがわかった。

アスペクト比率が小さすぎると、導電助剤のパーコレーションが取りにくくなるため、利用率が低下するものと考えられる。

アスペクト比率が大きすぎると、負極層中のイオン伝導経路の屈曲率が増大するため、利用率が低下するものと考えられる。

[0217] [実施例14]

負極集電層を形成しなかったこと、および負極層を当該負極層の端面で負極集電部と接触しつつ、該負極集電部を介して負極端子と電氣的に接続される端面集電構造としたこと以外、実施例2と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

得られた固体電池は、図4Bに示すような断面構造を有していた。

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

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

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

[0218] [実施例15~18]

負極層用グリーンシート成形時のスラリー粘度を変化させることにより、配向角度30°以下の扁平状導電助剤の面積割合を変化させたこと以外、実施例14と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

[0219] [比較例5]

断面視細長形状の導電助剤の代わりに球状導電助剤（球状 Ag 粉 A、平均一次粒径 $0.4 \mu\text{m}$ 、昭栄化学社製）を用いたこと、および当該球状導電助剤の含有量を変化させたこと以外、実施例 14 と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

[0220]

[表8]

断面視細長形状の導電助剤：扁平状導電助剤

	使用された導電助剤種	集電構造	全導電助剤の面積割合(1)(%)	扁平状導電助剤の面積割合(2)(%)	扁平状導電助剤の面積割合(1)(%)	配向角度30°以下(2)(%)	扁平状導電助剤の平均 $7 \times \pi \times$ 外比a/b	扁平状導電助剤の平均短辺長b (μm)	負極活物質の利用率(%)	判定
比較例 1	球状A g 粉A	主面	25	8	2.0	3	3.2	0.65	61	×
比較例 5	球状A g 粉A	端面	25	8	2.0	3	3.2	0.65	37	×
実施例 2	扁平状A g 粉A	主面	20	80	16.0	68	4.1	1.2	93	◎
実施例 14	扁平状A g 粉A	端面	20	80	16.0	68	4.1	1.2	92	◎
実施例 15	扁平状A g 粉A	端面	20	78	15.6	46	4.0	1.1	82	△
実施例 16	扁平状A g 粉A	端面	20	79	15.8	57	4.2	1.2	91	◎
実施例 17	扁平状A g 粉A	端面	20	81	16.2	71	4.1	1.3	94	◎
実施例 18	扁平状A g 粉A	端面	20	82	16.4	77	4.3	1.1	89	○

(1)負極層に対する割合。(2)全導電助剤に対する割合。

配向角度 30°以下：配向角度 30°以下の扁平状導電助剤の面積割合

[0221] 比較例5では、比較例1と同じ負極層を用いているにもかかわらず、端面集電構造とすることで、活物質の利用率が大幅に低下することがわかった。これは、端面集電構造では、面内方向にも導電パスを連続的に形成する必要があるため、導電経路が非常に長くなり、導電パスが途切れやすくなるためだと考えられる。

一方で、実施例14では、実施例2と同様の負極層を用いたものの、端面集電構造にしても、利用率が高い水準を維持することがわかった。これは、扁平粉を用いることで、負極層中の導電パスが一層形成しやすくなること、また、扁平粉が面内方向に配向することで、面内方向の導電パスが形成しやすくなるためだと考えられる。

実施例14～18からは、配向角度 30° 以下の扁平粉の割合が変化することで、活物質の利用率が変化することがわかる。特に配向角度 30° 以下の扁平粉の割合が55%以上75%以下の範囲では、活物質の利用率が90%以上と好ましい結果が得られた。これは、配向度が低い場合は、面内方向の導電パスが得にくく、配向度が高すぎると、負極層の厚み方向の導電パスが形成しにくくなるためだと考えられる。

[0222] [実施例19]

断面視細長形状の導電助剤として繊維状Ag粉Aを用いたこと以外、実施例14と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

繊維状のAg粉を用いても、実施例14の扁平粉を用いた場合と同等または同等以上の効果が得られた。

[0223]

[表9]

断面視細長形状の導電助剤：繊維状導電助剤

使用された導電助剤種	集電構造	全導電助剤の面積割合(1) (%)	扁平状導電助剤の面積割合(2) (%)	扁平状導電助剤の面積割合(1) (%)	配向角度 30°以下(2) (%)	扁平状導電助剤の平均アスペクト比 a/b	扁平状導電助剤の平均短辺長 b (μm)	負極活物質の利用率 (%)	判定
実施例 19	繊維状 A g 粉 A 端面	20	83	16.6	71	3.6	1.0	98	◎

(1)負極層に対する割合。(2)全導電助剤に対する割合。

配向角度 30°以下；配向角度 30°以下の繊維状導電助剤の面積割合

[0224] [実施例 20]

断面視細長形状の導電助剤として扁平状Cu粉Aを用いたこと以外、実施例2と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

導電助剤にCuを使用した際にも、Agと同様の効果が得られることがわかった。

[0225]

[表10]

断面視細長形状の導電助剤：扁平状導電助剤 Cu

使用された導電助剤種	集電構造	全導電助剤の面積割合(1)(%)	扁平状導電助剤の面積割合(2)(%)	扁平状導電助剤の面積割合(1)(%)	配向角度30°以下(2)(%)	扁平状導電助剤の平均アスペクト比a/b	扁平状導電助剤の平均短辺長b(μm)	負極活物質の利用率(%)	判定
実施例 20	主面	20	81	16.8	64	4.0	1.4	94	◎

(1)負極層に対する割合。(2)全導電助剤に対する割合。

配向角度 30°以下：配向角度 30°以下の繊維状導電助剤の面積割合

[0226] [実施例 2 1]

負極活物質として、(Li_{1.1}V_{0.902})を用いたこと以外、実施例 2 と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

[0227] [比較例 6]

断面視細長形状の導電助剤の代わりに球状導電助剤（球状 Ag 粉 A、平均一次粒径 0.4 μm、昭栄化学社製）を用いたこと以外、実施例 2 1 と同様の方法により、固体電池の製造、ならびに測定および評価を行った。

[0228] 実施例 2 と実施例 2 1 との比較から、負極活物質の利用率の上昇率に基づいて、負極層が 2 以上の Li/V 比を有する負極活物質を含む場合には、2 未満の Li/V 比を有する負極活物質を含む場合よりも、導電助剤の形態を断面視細長形状とすることの効果が高くなることがわかった。

[0229]

[表11]

負極活物質の組成の差異に基づく影響

	負極活物質 のLi/V	使用された 導電助剤 種	集電構造	全導電助剤の 面積割合(1) (%)	扁平状 導電助剤の 面積割合(2) (%)	扁平状 導電助剤の 面積割合(1) (%)	配向角度 30°以下(2) (%)	扁平状 導電助剤の 平均アスペクト比 a/b	扁平状 導電助剤の 平均短辺長 b (μm)	負極活物質の 利用率 (%)	判定	上昇率 (%)
比較例 2	3	球状 A g 粉 A	主面	20	5	1.0	1	2.3	0.54	45	×	—
実施例 2	3	扁平状 A g 粉 A	主面	20	80	16.0	68	4.1	1.2	93	◎	107(B)
比較例 6	1.2	球状 A g 粉 A	主面	20	33	6.6	8	2.2	0.61	53	×	—
実施例 21	1.2	扁平状 A g 粉 A	主面	20	82	16.4	69	4.3	1.1	77	△	45(D)

(1)負極層に対する割合。(2)全導電助剤に対する割合。

配向角度 30°以下：配向角度 30°以下の扁平状導電助剤の面積割合

(B)負極活物質の利用率に関する比較例 2 からの上昇率。

(D)負極活物質の利用率に関する比較例 6 からの上昇率。

産業上の利用可能性

[0230] 本発明の一実施形態に係る固体電池は、電池使用または蓄電が想定される様々な分野に利用することができる。あくまでも例示にすぎないが、本発明の一実施形態に係る固体電池は、エレクトロニクス実装分野で用いることができる。本発明の一実施形態に係る固体電池はまた、モバイル機器などが使用される電気・情報・通信分野（例えば、携帯電話、スマートフォン、スマートウォッチ、ノートパソコンおよびデジタルカメラ、活動量計、アームコンピューター、電子ペーパー、ウェアラブルデバイス、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。

請求の範囲

- [請求項1] 正極層、負極層および該正極層と該負極層との間に介在する固体電解質層を含む固体電池であって、
- 前記負極層は、金属材料から構成され、かつ断面視において細長形状を有する導電助剤を、負極層に対する面積割合で7%以上28%以下にて含む、固体電池。
- [請求項2] 前記負極層はV（バナジウム）に対するLiのモル比が2.0以上である負極活物質を含む、請求項1に記載の固体電池。
- [請求項3] 前記導電助剤は扁平状導電助剤、繊維状導電助剤またはそれらの混合物である、請求項1または2に記載の固体電池。
- [請求項4] 前記導電助剤は2.0以上の平均アスペクト比を有している、請求項1～3のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項5] 前記導電助剤は0.1 μ m以上4.0 μ m以下の平均短辺長を有している、請求項1～4のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項6] 前記導電助剤は、Ag（銀）、Au（金）、Pd（パラジウム）、Pt（白金）、Cu（銅）、Sn（錫）、Ni（ニッケル）およびそれらの合金からなる群から選択される1種以上の金属材料から構成されている、請求項1～5のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項7] 前記導電助剤は、全導電助剤に対する面積割合で35%以上にて含まれている、請求項1～6のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項8] 前記導電助剤のうち、配向角度30°以下の導電助剤は、全導電助剤に対する面積割合で20%以上にて含まれている、請求項1～7のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項9] 前記負極層は、該負極層の端面で負極集電部と接触しつつ、該負極集電部を介して負極端子と電氣的に接続される端面集電構造を有している、請求項1～8のいずれかに記載の固体電池。
- [請求項10] 前記負極集電部は、前記正極層、前記固形電解質層および前記負極層の積層方向において、前記負極層の上面と面一の上面および前記負

極層の下面と面一の下面を有している、請求項9に記載の固体電池。

[請求項11] 前記負極活物質が、一般式(1)：

[化1]



(式(1)中、Aは、Na、K、Mg、Ca、およびZnからなる群から選択される1種類以上の元素である；Bは、Zn、Al、Ga、Si、Ge、Sn、P、As、Ti、Mo、W、Fe、Cr、およびCoからなる群から選択される1種類以上の元素である； $0 \leq x \leq 1.0$ ； $0.5 \leq y \leq 1.0$ ；aはAの平均価数である；bはBの平均価数である)

で表される平均化学組成を有する、請求項1～10のいずれかに記載の固体電池。

[請求項12] 前記負極活物質が β_{11} - Li_3VO_4 型結晶構造または γ_{11} - Li_3VO_4 型結晶構造を有する、請求項1～11のいずれかに記載の固体電池。

[請求項13] 前記負極層は $2 \mu m$ 以上 $50 \mu m$ 以下の厚みを有している、請求項1～12のいずれかに記載の固体電池。

[請求項14] 前記負極層または前記固体電解質層の少なくとも一方は、焼結助剤をさらに含み、

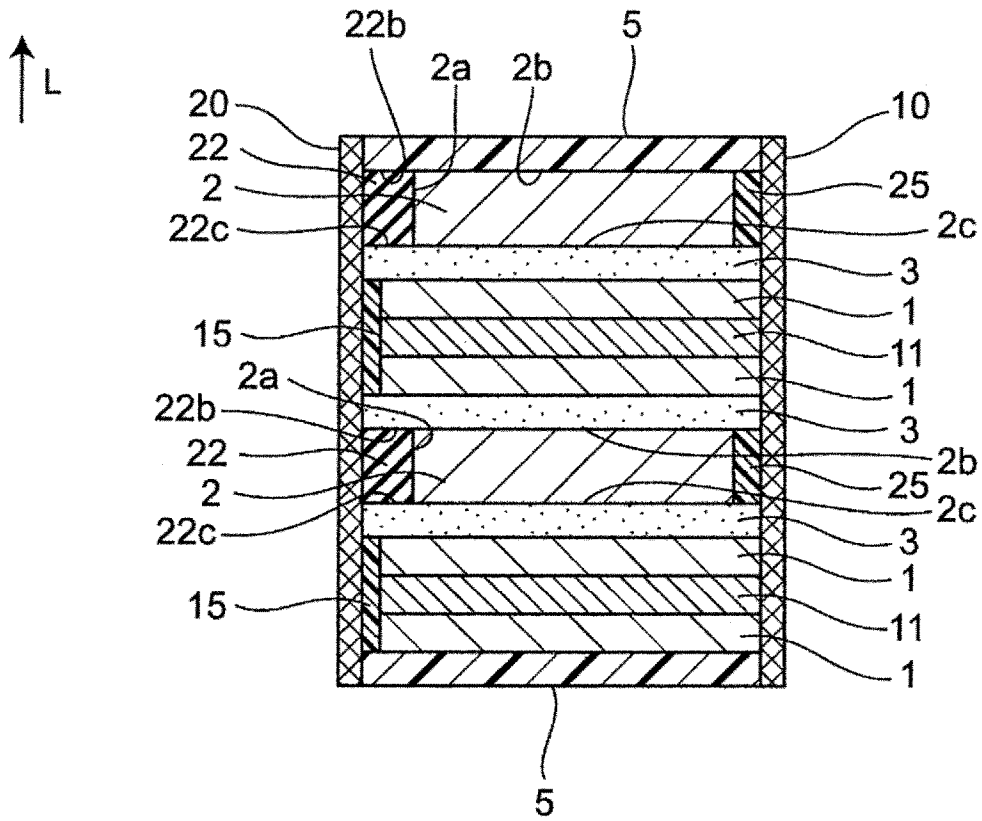
前記焼結助剤が、Li、BおよびOを含み、かつ、Bに対するLiのモル比(Li/B)が2.0以上である化学組成を有する化合物である、請求項1～13のいずれかに記載の固体電池。

[請求項15] 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1～14のいずれかに記載の固体電池。

[請求項16] 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1～15のいずれかに記載の固体電池。

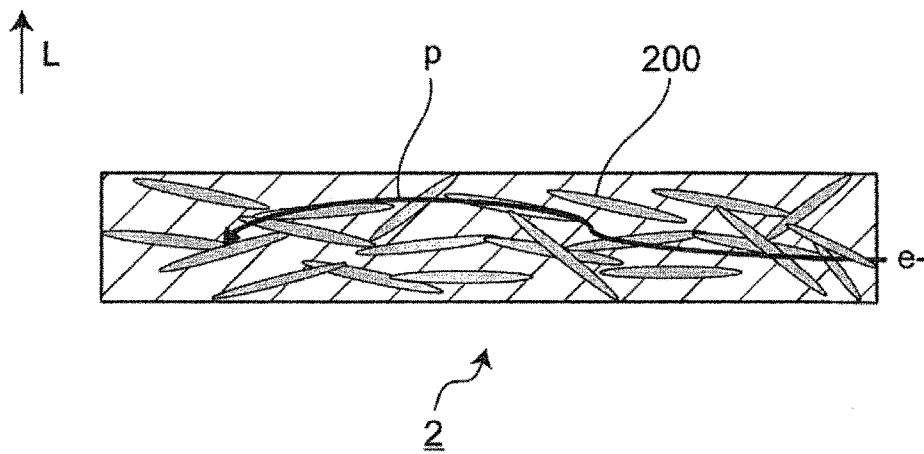
[図1B]

図1B



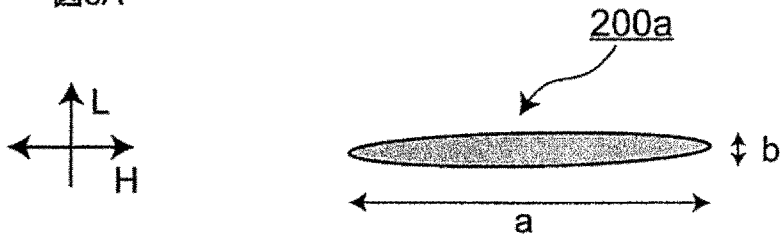
[図2]

図2



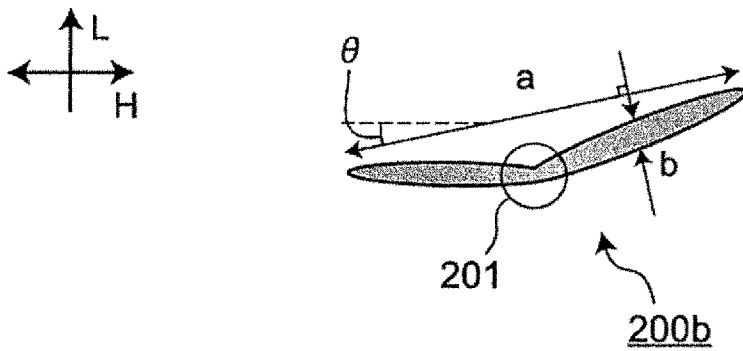
[図3A]

図3A



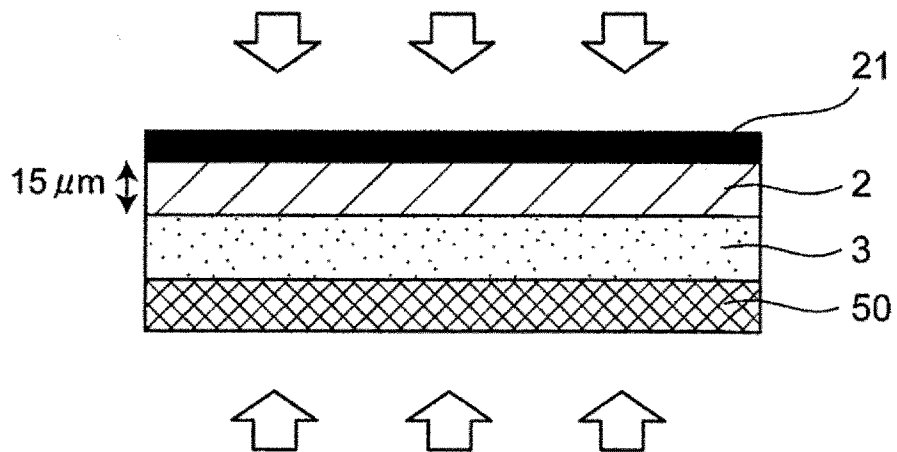
[図3B]

図3B



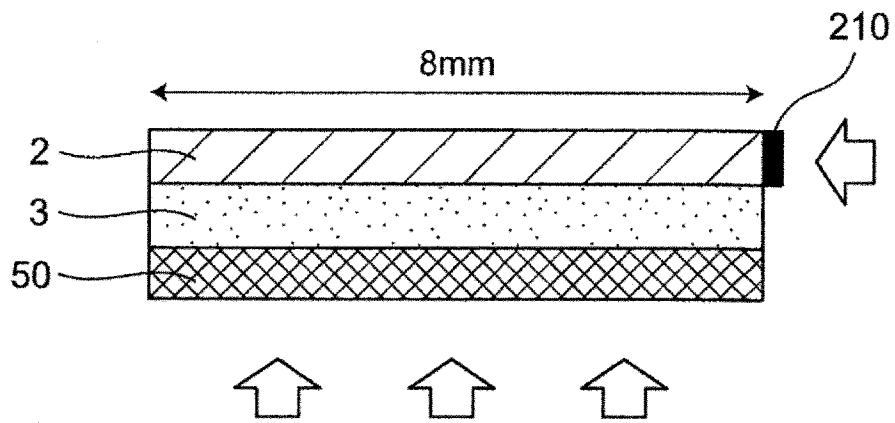
[図4A]

図4A



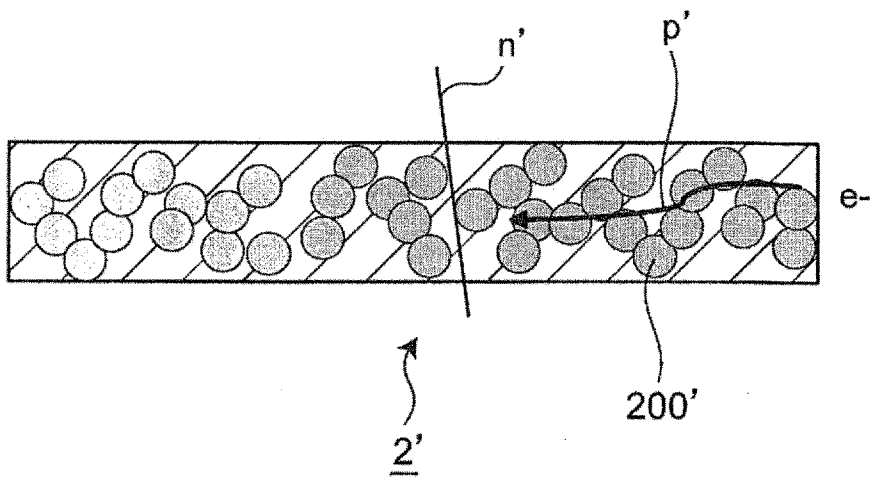
[図4B]

図4B



[図5]

図5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010449

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
Int.Cl. H01M4/13(2010.01)i, H01M4/485(2010.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M10/052(2010.01)i, H01M10/0562(2010.01)i, H01M10/0585(2010.01)i FI: H01M10/052, H01M10/0562, H01M10/0585, H01M4/13, H01M4/62Z, H01M4/485 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. H01M4/13, H01M4/485, H01M4/62, H01M10/052, H01M10/0562, H01M10/0585		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Published examined utility model applications of Japan	1922-1996	
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2021	
Registered utility model specifications of Japan	1996-2021	
Published registered utility model applications of Japan	1994-2021	
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 2014-116127 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 26 June 2014 (2014-06-26), claims 1, 3, paragraphs [0021], [0022], [0025], [0026]	1, 3-8, 13, 15-16
Y		9-10, 14
X	WO 2017/104405 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 22 June 2017 (2017-06-22), claims 1-7, paragraphs [0018], [0024], [0050], [0055], [0056], [0113]-[0140], tables 1, 2	1, 3-8, 13, 15
Y		9-10, 14
Y	JP 2010-108751 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 13 May 2010 (2010-05-13), claims 1-7, paragraphs [0006]-[0012], fig. 1-5	9-10
Y	WO 2019/093403 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 16 May 2019 (2019-05-16), claims 1-5, paragraphs [0016]-[0022], [0146], table 4	14
A	JP 2007-35488 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 08 February 2007 (2007-02-08), paragraph [0017]	8
<input checked="" 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	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search	06 May 2021	Date of mailing of the international search report
		25 May 2021
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010449

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-255764 A (FUJI PHOTO FILM CO., LTD.) 25 September 1998 (1998-09-25)	1-16
A	JP 2012-133932 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 12 July 2012 (2012-07-12)	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/010449

JP 2014-116127 A	26 June 2014	(Family: none)
WO 2017/104405 A1	22 June 2017	US 2018/0277901 A1 claims 1-7, paragraphs [0039], [0040], [0051]-[0053], [0093], [0100]-[0102], [0202]-[0252], tables 1, 2
JP 2010-108751 A	13 May 2010	(Family: none)
WO 2019/093403 A1	16 May 2019	CN 111213276 A
JP 2007-35488 A	08 February 2007	US 2007/0026316 A1 paragraph [0021] KR 10-2007-0015001 A CN 1905265 A
JP 10-255764 A	25 September 1998	(Family: none)
JP 2012-133932 A	12 July 2012	(Family: none)

<p>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 4/485(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i; H01M 10/0585(2010.01)i FI: H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585; H01M4/13; H01M4/62 Z; H01M4/485</p>																													
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/13; H01M4/485; H01M4/62; H01M10/052; H01M10/0562; H01M10/0585</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2021年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																			
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																												
日本国公開実用新案公報	1971 - 2021年																												
日本国実用新案登録公報	1996 - 2021年																												
日本国登録実用新案公報	1994 - 2021年																												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2014-116127 A（トヨタ自動車株式会社）26.06.2014（2014 - 06 - 26） 請求項1, 3、段落0021-0022, 0025-0026</td> <td>1, 3-8, 13, 15-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9-10, 14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2017/104405 A1（富士フイルム株式会社）22.06.2017（2017 - 06 - 22） 請求項1-7、段落0018, 0024, 0050, 0055-0056, 0113-0140、表1-2</td> <td>1, 3-8, 13, 15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>9-10, 14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2010-108751 A（住友電気工業株式会社）13.05.2010（2010 - 05 - 13） 請求項1-7、段落0006-0012、図1-5</td> <td>9-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>WO 2019/093403 A1（株式会社村田製作所）16.05.2019（2019 - 05 - 16） 請求項1-5、段落0016-0022, 0146、表4</td> <td>14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-35488 A（三洋電機株式会社）08.02.2007（2007 - 02 - 08） 0017</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 10-255764 A（富士写真フイルム株式会社）25.09.1998（1998 - 09 - 25）</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			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 2014-116127 A（トヨタ自動車株式会社）26.06.2014（2014 - 06 - 26） 請求項1, 3、段落0021-0022, 0025-0026	1, 3-8, 13, 15-16	Y		9-10, 14	X	WO 2017/104405 A1（富士フイルム株式会社）22.06.2017（2017 - 06 - 22） 請求項1-7、段落0018, 0024, 0050, 0055-0056, 0113-0140、表1-2	1, 3-8, 13, 15	Y		9-10, 14	Y	JP 2010-108751 A（住友電気工業株式会社）13.05.2010（2010 - 05 - 13） 請求項1-7、段落0006-0012、図1-5	9-10	Y	WO 2019/093403 A1（株式会社村田製作所）16.05.2019（2019 - 05 - 16） 請求項1-5、段落0016-0022, 0146、表4	14	A	JP 2007-35488 A（三洋電機株式会社）08.02.2007（2007 - 02 - 08） 0017	8	A	JP 10-255764 A（富士写真フイルム株式会社）25.09.1998（1998 - 09 - 25）	1-16
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 2014-116127 A（トヨタ自動車株式会社）26.06.2014（2014 - 06 - 26） 請求項1, 3、段落0021-0022, 0025-0026	1, 3-8, 13, 15-16																											
Y		9-10, 14																											
X	WO 2017/104405 A1（富士フイルム株式会社）22.06.2017（2017 - 06 - 22） 請求項1-7、段落0018, 0024, 0050, 0055-0056, 0113-0140、表1-2	1, 3-8, 13, 15																											
Y		9-10, 14																											
Y	JP 2010-108751 A（住友電気工業株式会社）13.05.2010（2010 - 05 - 13） 請求項1-7、段落0006-0012、図1-5	9-10																											
Y	WO 2019/093403 A1（株式会社村田製作所）16.05.2019（2019 - 05 - 16） 請求項1-5、段落0016-0022, 0146、表4	14																											
A	JP 2007-35488 A（三洋電機株式会社）08.02.2007（2007 - 02 - 08） 0017	8																											
A	JP 10-255764 A（富士写真フイルム株式会社）25.09.1998（1998 - 09 - 25）	1-16																											
<p><input checked="" 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。</p>																													
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																												
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																												
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																												
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																												
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																													
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																													
<p>国際調査を完了した日</p> <p>06.05.2021</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>25.05.2021</p>																												
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>川口 陽己 4X 1148</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																												

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	JP 2012-133932 A (住友電気工業株式会社) 12.07.2012 (2012 - 07 - 12)	1-16

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/JP2021/010449

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2014-116127 A	26.06.2014	(ファミリーなし)	
WO 2017/104405 A1	22.06.2017	US 2018/0277901 A1 claims1-7, [0039]-[0040], [0051]-[0053], [0093], [0100]-[0102], [0202]- [0252], TABLEs1-2	
JP 2010-108751 A	13.05.2010	(ファミリーなし)	
WO 2019/093403 A1	16.05.2019	CN 111213276 A	
JP 2007-35488 A	08.02.2007	US 2007/0026316 A1 [0021] KR 10-2007-0015001 A CN 1905265 A	
JP 10-255764 A	25.09.1998	(ファミリーなし)	
JP 2012-133932 A	12.07.2012	(ファミリーなし)	