

(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  
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

**WO 2023/188470 A1**

(51) 国際特許分類:  
*H01M 10/0585* (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)  
*H01B 1/06* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/134* (2010.01) *H01M 10/0562* (2010.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/036679

(22) 国際出願日: 2022年9月30日(30.09.2022)

(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 2022-058652 2022年3月31日(31.03.2022) JP

(71) 出願人: T D K株式会社(TDK CORPORATION)  
[JP/JP]; 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 Tokyo (JP).

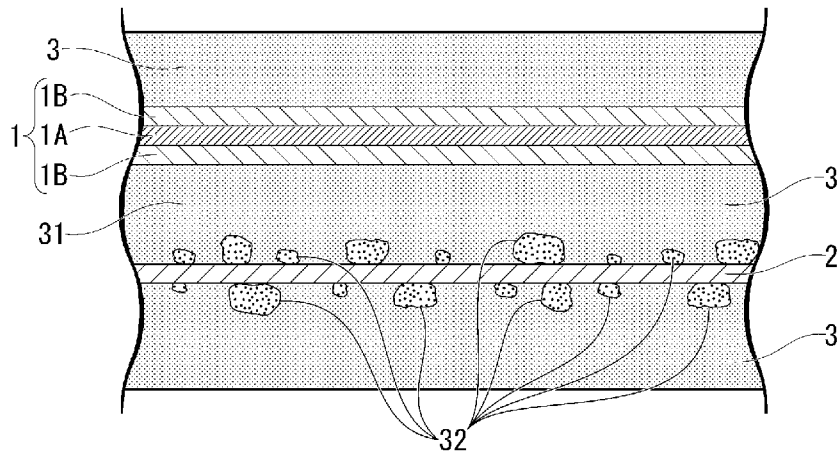
(72) 発明者: 竹内 啓子 (TAKEUCHI Keiko); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 山口裕介(YAMAGUCHI Yuusuke); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 翔太(SUZUKI Shota); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP). 永富 絢加(NAGATOMI Ayaka); 〒1036128 東京都中央区日本橋二丁目5番1号 T D K株式会社内 Tokyo (JP).

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

(54) Title: ALL-SOLID-STATE SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 全固体二次電池

[図2]



(57) Abstract: The present invention provides an all-solid-state secondary battery which is characterized by being provided with a sintered body that comprises a positive electrode layer, a negative electrode layer, and a solid electrolyte layer that is interposed between the positive electrode layer and the negative electrode layer. This all-solid-state secondary battery is also characterized in that: the solid electrolyte layer comprises a main phase that is composed of an electrolyte represented by formula (1), and a secondary phase that is composed of a boron-containing compound which contains lithium, boron and oxygen; and at least a part of the secondary phase is in contact with a part of the interface between the negative electrode layer and the solid electrolyte layer. Formula (1):  $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$  (In formula (1), x satisfies  $0 < x < 1$ .)

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, SC, 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))

(57) 要約: 正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層との間に挟持された固体電解質層とを有する焼結体を備え、前記固体電解質層は、下記式(1)で表される電解質からなる主相と、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物からなる副相とを含み、前記副相の少なくとも一部が、前記負極層と前記固体電解質層との界面の一部に接していることを特徴とする、全固体二次電池。
$$Li_{3+x}Si_xP_{1-x}O_4 \quad (1) \quad (式(1)は0 < x < 1を満たす。)$$

## 明 細 書

発明の名称：全固体二次電池

### 技術分野

[0001] 本発明は、全固体二次電池に関する。

本願は、2022年3月31日に、日本に出願された特願2022-058652号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

### 背景技術

[0002] 近年、エレクトロニクス技術の発達はめざましく、携帯電子機器の小型軽量化、薄型化、多機能化が図られている。それに伴い、電子機器の電源となる電池に対し、小型軽量化、薄型化、信頼性の向上が強く望まれている。そこで、電解質として固体電解質を用いる全固体二次電池が注目されている。従来、全固体二次電池の固体電解質としては、主に硫化物系固体電解質と酸化物系固体電解質とが用いられている。

[0003] 硫化物系固体電解質は可塑性に優れているため、圧粉することにより固体電解質と活物質との界面を形成可能である。しかしながら、硫化物系固体電解質は、水と反応すると硫化水素を発生するため、安全性に問題がある。

[0004] 一方、酸化物系固体電解質は、水との反応により硫化水素を発生させる恐れはなく、安全である。しかしながら、酸化物系固体電解質において、高いイオン伝導率を得るためには、緻密化させる必要があり、そのためには高温で焼結する必要がある。しかしながら、緻密な固体電解質層を形成するための焼結では、酸化物系固体電解質と活物質とが反応して、酸化物系固体電解質と活物質との界面にイオン伝導性の低い反応層が生成する場合がある。

[0005] 緻密化させるために高温で焼結する場合においても、活物質に対して比較的安定な酸化物系固体電解質として、 $\text{LSP O}$  ( $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ ) が知られている（非特許文献1参照）。しかし、 $\text{LSP O}$ は、イオン伝導率が、 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 台（非特許文献2参照）と低いという課題がある。

$\text{LSP O}$ のイオン伝導率を向上させる技術として、焼結助剤としてホウ素

を添加する方法が知られている。例えば、非特許文献 1 には、L S P O にホウ酸リチウムを添加することにより、焼結が促進されてイオン伝導率が向上することが記載されている。

[0006] また、特許文献 1 には、内部抵抗が低く、容量が大きいリチウムイオン二次電池として、リチウムとホウ素からなる化合物が正極層、負極層、及び固体電解質層に含有される全固体型のリチウムイオン二次電池が記載されている。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0007] 特許文献1：日本国特許第 6 4 5 5 8 0 7 号公報（B）

### 非特許文献

[0008] 非特許文献1：Solid State Ionics 283 (2015) 109-114

非特許文献2：Ionics 7 (2001) 469-473

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0009] 従来、全固体二次電池では、より一層、容量を大きくすることが要求されている。

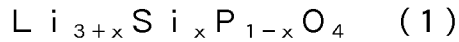
本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、大容量の全固体二次電池を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0010] 上記課題を解決するため、以下の手段を提供する。

[0011] [1] 正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層との間に挟持された固体電解質層とを有する焼結体を備え、前記固体電解質層は、下記式（1）で表される電解質からなる主相と、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物からなる副相とを含み、前記副相の少なくとも一部が、前記負極層と前記固体電解質層との界面の一部に接していることを特徴とする、全固体

二次電池。



(式(1)は $0 < x < 1$ を満たす。)

[2] 前記固体電解質層中の前記副相の体積の割合が1体積%以上10体積%以下である、[1]に記載の全固体二次電池。

[3] 前記副相が、粒径 $0.1\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ の粒子から形成される、[1]または[2]に記載の全固体二次電池。

[4] 前記負極層と前記固体電解質層との界面の一部に接して存在する副相の割合が、前記正極層と前記固体電解質層との界面の一部に接して存在する副相の割合よりも多い、[1]に記載の全固体二次電池。

[5] 前記固体電解質層における前記主相の体積と、前記副相の体積との和が90体積%以上である、[1]に記載の全固体二次電池。

[6] 前記負極層が、Ag、Pd、Au及びPtからなる群から選ばれるいずれかの金属を含む、[1]～[3]のいずれか一項に記載の全固体二次電池。

## 発明の効果

[0012] 本発明の全固体二次電池は、式(1)で表される電解質を含む主相(第1相)と、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物からなる副相(第2相)とを含む固体電解質層を有し、副相が、負極層と固体電解質層との界面の一部に接して存在するものである。本発明の全固体二次電池では、固体電解質層中の副相が、イオンの授受における反応の起点となるため、容量の大きいものとなる。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の全固体二次電池の一例を示した断面模式図である。

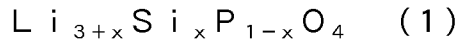
[図2]図1に示す全固体二次電池10の一部を拡大して示した断面模式図である。

[図3]本発明の全固体二次電池の他の例を示した断面模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0014] 本発明者は、上記課題を解決し、大容量の全固体二次電池を提供するために、固体電解質層に着目して、以下に示すように、鋭意検討を重ねた。

まず、本発明者は、固体電解質層の材料として、下記式（１）で表される電解質とホウ素含有化合物とを用いることを検討した。



（式（１）は $0 < x < 1$ を満たす。）

[0015] 非特許文献１には、式（１）で表される電解質と、リチウム化合物である $\text{Li}_2\text{CO}_3$ と、ホウ素化合物である $\text{H}_3\text{BO}_4$ とを、固体電解質層の材料として使用した全固体型のリチウムイオン二次電池が記載されている。しかし、非特許文献１に記載の技術では、十分に容量の大きい全固体二次電池は得られなかった。

[0016] そこで、本発明者らは、固体電解質層に含まれるホウ素含有化合物の化学組成および分布に着目し、さらに検討を行った。

その結果、固体電解質層を、式（１）で表される電解質を含む主相と、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物からなる副相とを含み、副相が、負極層と固体電解質層との界面の一部に接して存在するものとすればよいことを見出し、本発明を想到した。

[0017] このような固体電解質層を有する全固体二次電池では、負極層と固体電解質層との界面の一部に接して存在する副相が、リチウムイオンの授受における反応の起点となる。その結果、容量の大きい全固体二次電池となるものと推定される。

[0018] なお、非特許文献１には、ホウ酸リチウムなどのリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物を、固体電解質層の材料として使用して製造した全固体二次電池、およびその容量についての記載はなく、固体電解質層の材料として、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物を使用した全固体二次電池における容量向上効果は、従来、確認されていなかった。

[0019] 以下、本実施形態の全固体二次電池について、図面を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくす

るために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合がある。したがって、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材料、寸法等は一例であり、本発明はそれらに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲で適宜変更して実施することが可能である。

[0020] [全固体二次電池]

図1は、本発明の全固体二次電池の一例を示した断面模式図である。図2は、図1に示す全固体二次電池の一部を拡大して示した断面模式図である。

図1において、符号10は、本実施形態の全固体二次電池を示す。図1に示す全固体二次電池10は、積層体4と、第1外部端子5と、第2外部端子6とを有する。第1外部端子5及び第2外部端子6は、導電材料で形成されている。第1外部端子5及び第2外部端子6は、積層体4の対向する面にそれぞれ接している。第1外部端子5及び第2外部端子6は、積層体4の積層面と交差（直交）する方向に延びている。

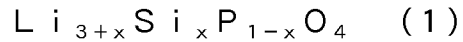
[0021] 積層体4は、正極層1と、負極層2と、正極層1と負極層2との間に挟持された固体電解質層3とを有する。積層体4は、正極層1と負極層2とを、固体電解質層3を介して積層し、焼結してなる焼結体である。積層体4に含まれる正極層1及び負極層2の層数は、それぞれ1層ずつであってもよいし、2層以上であってもよい。図1に示すように、固体電解質層3は、正極層1と負極層2との間だけでなく、正極層1と第2外部端子6との間、負極層2と第1外部端子5との間にもある。また、図1に示すように、正極層1は、一端が第1外部端子5に接続されている。負極層2は、一端が第2外部端子6と接続されている。

[0022] 全固体二次電池10は、正極層1と負極層2との間で、固体電解質層3を介したイオンの授受により充電又は放電する。本実施形態では、図1に示す積層型の全固体二次電池10を例に挙げて説明する。

[0023] 「固体電解質層」

固体電解質層3は、外部から印加された電場によって、イオンを移動させ

ることができる。固体電解質層 3 は、例えば、リチウムイオンを伝導し、電子の移動を阻害する。固体電解質層 3 は、下記式 (1) で表される固体電解質を含む主相と、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物からなる副相とを含む。



(式 (1) は  $0 < x < 1$  を満たす。)

[0024] 主相は、式 (1) で表される固体電解質を含む。式 (1) で表される固体電解質は、緻密化させるために高温で焼結する場合においても、活物質に対して比較的安定な化合物である。このため、本実施形態の全固体電池 10 は、劣化しにくく信頼性に優れる。式 (1) で表される固体電解質は、 $0 < x < 1$  を満たすものであればよく、活物質に対してより一層安定な固体電解質となるため、 $0.3 \leq x \leq 0.8$  を満たすことがより好ましい。主相を形成している式 (1) で表される固体電解質は、1 種のみであってもよいし、式 (1) 中の  $x$  が異なる 2 種以上の固体電解質であってもよく、全固体電池 10 に要求される特性など必要に応じて、適宜決定できる。

[0025] 主相は、式 (1) で表される固体電解質のみからなるものであってもよい。主相には、本発明の効果を損なわない範囲で、式 (1) で表される電解質以外の化合物が含まれていてもよい。式 (1) で表される電解質以外の化合物としては、例えば、固体電解質として使用されている公知の化合物が挙げられる。具体的には、式 (1) における P の一部が、Ti、Co、Mn、Ni からなる群から選択される少なくとも 1 種の元素によって置換されたものであってもよい。

[0026] 主相には、例えば、焼結助剤、正極層 1 および／または負極層 2 を形成する活物質材料などに由来する化合物および／または元素が含まれていてもよい。

[0027] 副相は、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物からなる。副相を形成しているホウ素含有化合物は、リチウムとホウ素と酸素を含む化合物であればよく、リチウムとホウ素と酸素だけでなく、リン、炭素などの元素

を含む化合物であってもよい。上記のホウ素含有化合物は、焼結体であることが好ましく、例えば、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ 、 $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{B}_4\text{Li}_2\text{O}_7$ 、 $\text{LiBPO}_4$ などであってもよい。上記のホウ素含有化合物は、リチウムとホウ素とリンと酸素とを含むガラスであってもよい。副相を形成しているホウ素含有化合物は、より容量の大きい全固体二次電池 10 となるため、特に、 $\text{Li}_3\text{BO}_3$ であることが好ましい。副相を形成している上記のホウ素含有化合物は、1 種のみであってもよいし、2 種以上であってもよく、全固体二次電池 10 に要求される特性など必要に応じて、適宜決定できる。

[0028] 本実施形態においては、固体電解質層 3 を形成する際の生産性向上、歩留まり向上などの製造上の理由により、固体電解質層 3 の材料として式 (1) で表される電解質、およびリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物となる化合物とともに焼結助剤を用いてもよい。この場合、固体電解質層 3 の主相中には、積層体 4 を製造するための焼成工程などにおいて除去されずに残留している、リチウムとホウ素と酸素を含む化合物ではない焼結助剤に由来する化合物および／または元素が含まれていてもよい。また、この場合、副相は、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物と、積層体 4 を製造するための焼成工程などにおいて除去されずに残留している、リチウムとホウ素と酸素を含む化合物ではない焼結助剤に由来する化合物および／または元素とを含むものであってもよい。

[0029] 焼結助剤としては、焼結性改善効果があるものであればよく、公知のものをを用いることができる。具体的には、焼結助剤として、例えば、亜鉛 ( $\text{Zn}$ )、ビスマス ( $\text{Bi}$ ) などを含む化合物などが挙げられる。

[0030] 本実施形態の全固体二次電池 10 における固体電解質層 3 は、図 2 に示されるように、正極層 1 と負極層 2 との間の全域に層状に形成された主相 31 と、粒子状の複数の副相 32 とからなる。

本実施形態の全固体二次電池 10 における固体電解質層 3 では、副相 32 が、負極層 2 と固体電解質層 3 との界面の一部に接して存在する。その結果、本実施形態の全固体二次電池 10 は、例えば、固体電解質層 3 中の負極層

2との界面全面に副相が存在している全固体二次電池、および固体電解質層3全体に副相が略均一に存在している全固体二次電池と比較して、容量の大きいものとなる。

大容量の全固体二次電池となる理由は定かではないが、例えば、固体電解質層3中の副相32が、リチウムイオンの授受における反応の起点として機能することによるものと推定される。

[0031] 本実施形態の全固体二次電池10においては、固体電解質層3に含まれる副相32の全てが、負極層2と固体電解質層3との界面に接して存在していることが好ましい。この場合、全ての副相32が、固体電解質層3中でリチウムイオンの授受における反応の起点として機能するため、より容量の大きい全固体二次電池10となる。本実施形態の全固体二次電池10では、本発明の効果が得られる範囲で、負極層2と固体電解質層3との界面に接していない副相32が存在していてもよい。

副相32は、複数の粒子（塊）からなってもよい。これら複数の粒子の群の一部が、固体電解質層3と正極層1との界面に接してもよい。この場合、前記複数の粒子のうち、前記負極層と前記固体電解質層との界面の一部分に接している副相粒子の割合（体積割合）が、前記正極層と前記固体電解質層との界面の一部分に接している副相粒子の割合よりも多くてもよい。

固体電解質層中に含まれる副相粒子のうち、前記負極層と前記固体電解質層との界面の一部分に接している副相粒子の割合（体積割合）と、前記正極層と前記固体電解質層との界面の一部分に接している副相粒子の割合（体積割合）との比は、1以上であってもよく、1.5以上であってもよい。

[0032] また、本実施形態の全固体二次電池10における固体電解質層3では、主相31が正極層1と負極層2との間の全域に層状に形成されているため、副相32が正極層1と接していない。その結果、副相32が、固体電解質層3中でリチウムイオンの授受における反応の起点として、より効果的に機能し、より容量の大きい全固体二次電池10となる。

[0033] 固体電解質層3に含まれる副相32の形状および大きさは、特に限定され

るものではなく、例えば、薄片状であってもよいし、図2に示すように、粒子状であってもよい。図2に示すように、固体電解質層3に複数の副相32が存在している場合、複数の副相32の形状および大きさは、略均一であってもよいし、不均一であってもよい。

図2に示すように、固体電解質3と負極層2との界面に沿って、複数の粒子状の副相32が点在している場合、副相32が、固体電解質層3中でリチウムイオンの授受における反応の起点として、より効果的に機能するため、より容量の大きい全固体二次電池10となる。

[0034] 固体電解質3に存在している副相32は、平均粒径 $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ の粒子であることが好ましく、平均粒径 $0.1\mu\text{m}\sim 1\mu\text{m}$ の粒子であることがより好ましい。副相32が、平均粒径 $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ の粒子である場合、副相32の比表面積が十分に大きいものとなる。このため、副相32が、リチウムイオンの授受における反応の起点としてより効果的に機能する。しかも、副相32が、平均粒径 $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ の粒子である場合、副相32によって主相31のイオン伝導が阻害されにくくなる。これらのことから、副相32が平均粒径 $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ の粒子である場合、より一層、容量の大きい全固体二次電池10となる。

[0035] 固体電解質層3に含まれる副相32の体積の割合は、1体積%以上10体積%以下であることが好ましく、1体積%以上5体積%以下であることがより好ましく、1体積%以上3体積%以下であることがさらに好ましい。副相32の体積の割合が、1体積%以上であると、固体電解質層3中に副相32が十分に存在するため、副相32がリチウムイオンの授受における反応の起点として、より効果的に機能する。このため、より容量の大きい全固体二次電池10となる。また、副相32の体積の割合が1体積%以上である場合、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物となる化合物が焼結により結合してなる副相32が、粒径 $0.1\mu\text{m}$ 以上の粒子となりやすく、好ましい。また、副相32の体積の割合が、10体積%以下であると、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物となる化合物が焼結して結合すること

により、面方向に分断された副相 3 2 が形成されやすい。その結果、固体電解質 3 と負極層 2 との界面に沿って、複数の粒子状の副相 3 2 が点在し、隣接する副相 3 2 間および副相 3 2 と正極活物質層 1 B との間に主相 3 1 が配置された固体電解質層 3 が形成されやすく、より容量の大きい全固体二次電池 1 0 となる。また、副相 3 2 の体積の割合が、1 0 体積%以下であると、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物となる化合物が焼結により結合してなる副相 3 2 が、粒径  $3\ \mu\text{m}$  以下の粒子となりやすく、好ましい。

固体電解質層 3 における、主相 3 1 の体積と副相 3 2 の体積との和は、9 0 体積%以上であってもよい。当該和は、1 0 0 体積%以下であってもよい。

[0036] 「正極層」

図 1 に示すように、正極層 1 は、例えば、正極集電体 1 A と、正極活物質層 1 B とを有する。正極活物質層 1 B は、図 1 に示すように、正極集電体 1 A の両面に形成されていてもよいし、片面にのみ形成されていてもよい。

[0037] (正極集電体)

正極集電体 1 A は、導電率が高い。正極集電体 1 A は、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属およびそれらの合金、導電性樹脂等の導電材料を含む。正極集電体 1 A は、例えば、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) やリチウムバナジウム化合物 ( $\text{LiV}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiVOPO}_4$ ) などの正極活物質を含んでいてもよい。

[0038] (正極活物質層)

正極活物質層 1 B は、正極活物質を含む。正極活物質層 1 B は、導電助剤、固体電解質を含んでもよい。

[0039] (正極活物質)

正極活物質は、リチウムイオンの放出及び吸蔵、リチウムイオンの脱離及び挿入を可逆的に進行させることが可能であればよく、特に限定されない。例えば、公知のリチウムイオン二次電池に用いられている正極活物質を使用

できる。

[0040] 正極活物質は、例えば、複合遷移金属酸化物、遷移金属複合酸化物から選ばれる1種または2種以上であることが好ましい。

[0041] 正極活物質としては、例えば、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ )、ニッケル酸リチウム ( $\text{LiNiO}_2$ )、リチウムマンガンスピネル ( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )、及び、一般式： $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_a\text{O}_2$  ( $x+y+z+a=1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、 $0 \leq z \leq 1$ 、 $0 \leq a \leq 1$ 、MはAl、Mg、Nb、Ti、Cu、Zn、Crより選ばれる1種類以上の元素を示す) で表される複合金属酸化物、チタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) などが挙げられる。

[0042] 正極活物質としては、リチウムを含有していない正極活物質を使用してもよい。リチウムを含有していない正極活物質は、あらかじめ負極層2に金属リチウムおよび／またはリチウムイオンをドーピングした負極活物質を配置しておき、全固体二次電池10を放電から開始することにより使用できる。リチウムを含有していない正極活物質としては、例えば、金属酸化物 ( $\text{MnO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$  など)、などが挙げられる。

[0043] (導電助剤)

導電助剤は、正極活物質層1B内の電子伝導性を良好にするものであれば特に限定されず、公知の導電助剤を使用できる。導電助剤は、例えば、黒鉛、カーボンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブ等の炭素系材料、金、白金、銀、パラジウム、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属、ITO (酸化インジウムスズ) などの伝導性酸化物、またはこれらの混合物などが挙げられる。導電助剤は、粉体、繊維の各形態であっても良い。

[0044] (固体電解質)

正極活物質層1Bに含まれる固体電解質は、正極活物質層1B内のイオン伝導度を良好にする。固体電解質としては、公知のものを1種または2種以上混合して用いることができる。固体電解質として、上述した固体電解質層3を形成している化合物と同じ化合物を含んでいてもよい。

## [0045] 「負極層」

図 1 に示す負極層 2 は、負極集電体と負極活物質層とを兼ねる。負極層 2 は、正極活物質より卑な電位を示す。負極層 2 は、銀 (A g)、パラジウム (P d)、金 (A u) 及びプラチナ (P t) からなる群から選ばれるいずれかの金属を含むことが好ましい。A g、P d、A u 及び P t は、積層体 4 を作製するための焼結工程を、大気雰囲気中に行っても融解せず、酸化しにくいものである。負極層 2 は、上記のいずれかの金属からなるものであってもよいし、上記いずれかの金属を含む合金からなるものであってもよい。

[0046] 負極層 2 は、特に、A g P d 合金を含むことが好ましい。負極層 2 に接して存在する固体電解質層 3 中に含まれる副相 3 2 が、リチウムイオンの授受における反応の起点として、より効果的に機能し、より一層、容量が大きいものとなるためである。また、負極層 2 が、A g P d 合金を含む場合、エネルギー密度の高い全固体二次電池 1 0 となるため、好ましい。A g P d 合金としては、例えば、A g と P d とをモル比で 8 : 2 (A g : P d) の割合で含むものを用いることができる。

[0047] 負極層 2 は、上記のいずれかの金属からなる金属粒子および／または上記いずれかの金属を含む合金からなる合金粒子と、導電助剤、固体電解質から選ばれるいずれか一種以上とを含むものであってもよい。

(導電助剤)

導電助剤は、負極層 2 の電子伝導性を良好にする。導電助剤としては、正極活物質層 1 B と同様の材料を用いることができる。

## [0048] (固体電解質)

負極層 2 に含まれる固体電解質は、負極層 2 内のイオン伝導を良好にする。固体電解質としては、公知のものを 1 種または 2 種以上混合して用いることができる。固体電解質として、上述した固体電解質層 3 を形成している化合物と同じ化合物を含んでいてもよい。

## [0049] [全固体二次電池の製造方法]

次に、本実施形態の全固体二次電池 1 0 の製造方法について説明する。

先ず、積層体4を作製する。積層体4は、例えば、同時焼成法又は逐次焼成法を用いて作製でき、同時焼成法を用いて作製することが好ましい。同時焼成法は、各層を形成する材料を積層した後、一括焼成により積層体4を作製する方法である。逐次焼成法は、各層を形成する毎に焼成を行う方法である。同時焼成法は、逐次焼成法よりも少ない作業工程で積層体4を作製できる。また、同時焼成法で作製した積層体4は、逐次焼成法を用いて作製した積層体4より緻密となる。以下、同時焼成法を用いて積層体4を作製する場合を例に挙げて、積層体4の製造方法を説明する。

[0050] 先ず、積層体4を構成する正極集電体1A、正極活物質層1B、固体電解質層3、負極層2の各材料をペースト化し、各層の材料に対応するペーストを製造する。

本実施形態では、固体電解質層3のペーストとして、式(1)で表される電解質を含む第1ペーストと、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物となる化合物を含む第2ペーストとを製造する。第1ペーストは、主相31を形成するために使用される。第2ペーストは、副相32を形成するために使用される。

[0051] 第1ペーストは、例えば、式(1)で表される電解質からなる粒子と、必要に応じて含有される焼結助剤とを、ペースト化することにより得られる。式(1)で表される電解質からなる粒子は、公知の製造方法により製造できる。

第2ペーストは、例えば、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子と、必要に応じて含有される焼結助剤とを、ペースト化することにより得られる。第2ペーストは、さらに必要に応じて、式(1)で表される電解質からなる粒子を含んでいてもよい。

[0052] 第2ペーストの材料として使用されるリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子としては、例えば、平均粒径が $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ のものをを用いることができ、平均粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ のものをを用いることが好ましい。上記の平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上であると、リチウムと

ホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子をペースト化した場合に、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子がペースト中で凝集しにくいため好ましい。上記の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であると、平均粒径が十分に小さく、比表面積の大きい多数の副相32が生成されやすくなる。その結果、副相32によるリチウムイオンの授受の反応の起点としての機能が、より効果的に得られるものとなる。上記の平均粒径は、副相32の組成、粒径、焼成工程における加熱温度および焼成時間などに応じて適宜決定できる。

[0053] 積層体4の製造に使用する各材料をペースト化する方法は、特に限定されるものではなく、例えば、ビヒクルに各材料の粉末を混合してペーストを得る方法を用いることができる。ここで、ビヒクルとは、液相における媒質の総称である。本実施形態におけるビヒクルには、溶媒、結着材（バインダー）、可塑剤が含まれる。溶媒としては、例えば、ジヒドロターピネオールを用いることができる。バインダーとしては、例えば、エチルセルロースを用いることができる。

[0054] 次に、グリーンシートを作製する。グリーンシートは、それぞれの材料毎に作製されたペーストをPET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムなどの基材上に塗布し、必要に応じて乾燥させた後、基材を剥離して得られるものである。ペーストの塗布方法は、特に限定されるものではなく、例えば、スクリーン印刷や塗布、転写、ドクターブレードなどの公知の方法を用いることができる。

[0055] 次に、それぞれの材料毎に作製されたグリーンシートを、所望の順序及び積層数で積み重ねて積層シートを作製する。グリーンシートを積層する際は、必要に応じてアライメントおよび切断などを行う。例えば、並列型又は直並列型の電池を作製する場合には、正極集電体1Aの端面と負極集電体2Aの端面とが一致しないようにアライメントを行い、それぞれのグリーンシートを積み重ねることが好ましい。

[0056] 積層シートとなるグリーンシートは、あらかじめ作製した固体電解質層ユ

ニットと、正極ユニットと、負極層 2 となるグリーンシートであってもよい。

[0057] 正極ユニットの作製手順としては、まず、PETフィルムなどの基材の上に、スクリーン印刷により正極活物質層 1 B 用のペーストを印刷して乾燥し、正極活物質層 1 B を形成する。次に、正極活物質 1 B の上に、スクリーン印刷により正極集電体 1 A 用のペーストを印刷して乾燥し、正極集電体 1 A を形成する。次に、正極集電体 1 A の上に、スクリーン印刷により正極活物質層 1 B 用のペーストを印刷して乾燥し、正極活物質層 1 B を形成する。その後、PETフィルムを剥離することで、正極ユニットが得られる。正極ユニットは、正極活物質層 1 B、正極集電体 1 A、及び正極活物質層 1 B が、この順で積層されたグリーンシートである。

[0058] また、固体電解質層ユニットは、PETフィルムなどの基材の上に、第 1 ペーストをドクターブレード法により塗布し、乾燥してシート状に形成する。次に、第 1 ペーストを用いて作製したシートの上に、第 2 ペーストをドクターブレード法により塗布し、乾燥してシート状に形成する。固体電解質層ユニットは、第 1 ペーストを用いて作製したシートと、第 2 ペーストを用いて作製したシートとが積層されたグリーンシートである。

[0059] 次に、作製した正極ユニットと、負極層 2 となるグリーンシートとを、固体電解質層ユニットを介して積層する。このとき、固体電解質層ユニットにおける第 2 ペーストを用いて作製したシートが、負極層 2 となるグリーンシートと向かい合うように配置して積層する。このことにより、正極活物質層 1 B、正極集電体 1 A、正極活物質層 1 B、第 1 ペーストを用いて作製したシート、第 2 ペーストを用いて作製したシート、負極層 2 となるグリーンシート、第 2 ペーストを用いて作製したシート、第 1 ペーストを用いて作製したシートが、この順で積層された積層シートが得られる。

[0060] なお、正極ユニットと、固体電解質層ユニットと、負極層 2 となるグリーンシートとを積層する際には、正極ユニットが積層シート的一方の端面にのみ延出し、負極層 2 となるグリーンシートが積層シートの反対側の端面にの

み延出するように、交互にずらしながら積層する。

[0061] 次に、作製した積層用シートを一括して加圧し、各層の密着性を高め、積層体とする。加圧は、例えば、金型プレス、温水等方圧プレス（W I P）、冷水等方圧プレス（C I P）、静水圧プレス等で行うことができる。加圧は、加熱しながら行うことが好ましい。加圧時の加熱温度は、例えば40～95℃とすることができる。

次いで、ダイシング装置を用いて加圧後に得られた積層基板を切断し、積層チップとする。その後、得られた積層チップに対する脱バインダー及び焼成工程を行う。このことにより、焼結体からなる積層体4が得られる。

[0062] 脱バインダー及び焼成工程は、例えば、セラミック台上に、積層体を載置して行うことができる。脱バインダー及び焼成工程は、例えば、大気雰囲気下で550℃～1100℃に加熱する工程とすることができる。加熱時間（焼成時間）は、例えば、0.1時間～6時間とすることができる。脱バインダー及び焼成工程における加熱温度および焼成時間は、積層体4を構成する各層の組成などに応じて適宜決定できる。

[0063] 本実施形態では、脱バインダー及び焼成工程を行うことにより、第2ペーストに含まれるリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子同士が接合し、一体化される。このことにより、負極層2と向かい合うように配置された第2ペーストを用いて作製したシート（第1ペーストを用いて作製したシートの上に形成した塗布膜）が、面方向に縮小して分断され、粒子状の副相32が生成し、隣接する副相32間に主相31が形成される。副相32となるリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物は、主相31となる式（1）で表される電解質と固溶しにくく、固体電解質層3の焼結助剤としても機能する。その結果、固体電解質3と負極層2との界面に沿って、複数の粒子状の副相32が点在し、隣接する副相32間および副相32と正極活物質層1Bとの間に主相31が配置された固体電解質層3が形成される。

[0064] 脱バインダー及び焼成工程における加熱温度は、550℃～1100℃であることが好ましく、600℃～1000℃であることがより好ましい。脱

バインダー及び焼成工程における加熱温度が、 $550^{\circ}\text{C}$ 以上であると、第2ペーストに含まれるリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子同士の接合が促進される。このことにより、負極層2と向かい合うように配置された第2ペーストを用いて作製したシートが、面方向に縮小して分断されやすくなる。その結果、固体電解質3と負極層2との界面に沿って、複数の粒子状の副相32が点在し、隣接する副相32間および副相32と正極活物質層1Bとの間に主相31が配置された固体電解質層3が形成されやすくなる。また、焼成工程における加熱温度が、 $1100^{\circ}\text{C}$ 以下であると、副相32となるリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物と主相31となる式(1)で表される電解質とが、固溶体となることを防止できる。

[0065] 焼結した積層体4（焼結体）は、アルミナなどの研磨材とともに円筒型の容器に入れて、バレル研磨する方法により研磨してもよい。これにより、積層体4の角の面取りを行うことができる。積層体4の研磨は、サンドブラストを用いて行ってもよい。サンドブラストは、積層体4表面の特定の部分のみを削ることができるため好ましい。

[0066] 次に、作製された積層体4の互いに対向する側面に、第1外部端子5および第2外部端子6をそれぞれ形成する。第1外部端子5および第2外部端子6は、それぞれ、スパッタリング法、ディッピング法、スクリーン印刷法、スプレーコート法などの方法を用いて形成できる。

以上の工程を経ることによって、全固体二次電池10を製造できる。

[0067] 本実施形態では、全固体二次電池10の製造方法において、以下の(1)～(7)の条件のうちいずれか1つ以上を適宜変化させる。このことにより、副相32の体積の割合および副相32の粒径が所望の範囲内である固体電解質層3を有する全固体二次電池10が得られる。

[0068] (1) 第2ペーストに含まれるリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子の組成。

(2) 第2ペーストに含まれるリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子の平均粒径。

(3) 第2ペーストが、式(1)で表される電解質からなる粒子を含む場合、式(1)で表される電解質からなる粒子の組成。

(4) 第2ペーストが、式(1)で表される電解質からなる粒子を含む場合、第2ペーストに含まれる式(1)で表される電解質からなる粒子と、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子との割合。

(5) 第1ペーストを用いて作製したシートと、第2ペーストを用いて作製したシートとの厚みの比。

(6) 第1ペーストに含まれる式(1)で表される電解質からなる粒子の組成。

(7) 脱バインダー及び焼成工程における加熱温度および焼成時間。

[0069] 本実施形態においては、第2ペーストに含まれるリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子に代えて、またはリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子とともに、焼成することによりリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物となる1種または2種以上の化合物、および／または焼成することによりリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物となる1種または2種以上の元素からなる粒子を使用してもよい。

[0070] 第2ペーストの材料として使用される、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物となる化合物および／または元素としては、例えば、酸化ホウ素、ホウ酸、水酸化ホウ素、ホウ酸リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム、リン酸リチウムなどが挙げられる。これらのホウ素含有化合物となる化合物の粒子(粉末)および／または元素の粒子(粉末)は、公知の製造方法により製造でき、目的物であるリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の組成に応じて、1種または2種以上混合して用いることができる。

[0071] リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物となる化合物および／または元素の粒子としては、例えば、平均粒径が $0.01\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ のものを用いることができ、平均粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ のものを用いることが好ましい。上記の平均粒径が $0.01\mu\text{m}$ 以上であると、上記の化合物および／または元素の粒子をペースト化した場合に、上記の化合物および／ま

たは元素の粒子がペースト中で凝集しにくいため好ましい。上記の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であると、粒子の比表面積が十分に大きいことによって、焼成工程において、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物が生成する反応が良好に行われるため、好ましい。また、上記の平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下であると、平均粒径が十分に小さく、比表面積の大きい多数の副相32が生成されやすくなる。その結果、副相32によるリチウムイオンの授受の反応の起点としての機能が、より効果的に得られるものとなる。上記の平均粒径は、副相32の組成、粒径、焼成工程における加熱温度および焼成時間などに応じて適宜決定できる。

[0072] 図1および図2に示す本実施形態の全固体二次電池10は、正極層1と、負極層2と、正極層1と負極層2との間に挟持された固体電解質層3とを有する焼結体を備え、固体電解質層3は、式(1)で表される電解質を含む主相31と、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物からなる副相32とを含む。そして、副相32が、負極層2と固体電解質層3との界面の一部に接して存在する。このため、本実施形態の全固体二次電池10では、固体電解質層3中の副相32が、リチウムイオンの授受における反応の起点となる。その結果、容量の大きい全固体二次電池10となる。

[0073] 以上、本発明の実施形態について図面を参照して詳述したが、各実施形態における各構成及びそれらの組み合わせ等は一例であり、本発明の趣旨から逸脱しない範囲内で、構成の付加、省略、置換、及びその他の変更が可能である。

[0074] 例えば、上述した実施形態の全固体二次電池10においては、図1に示すように、負極層2が負極集電体と負極活物質層とを兼ねる場合を例に挙げて説明したが、本発明の全固体二次電池における負極層は、負極集電体と、負極活物質層とをそれぞれ有するものであってもよい。

図3は、本発明の全固体二次電池の他の例を示した断面模式図である。図3に示す全固体二次電池20において、上述した図1に示す全固体二次電池10と同じ部材については、同じ符号を付し、説明を省略する。図3に示す

全固体二次電池 20 が、図 1 に示す全固体二次電池 10 と異なるところは、負極層 21 のみである。

[0075] 図 3 に示す全固体二次電池 20 における負極層 21 は、例えば、負極集電体 2A と、負極活物質層 2B とを有する。負極活物質層 2B は、図 3 に示すように、負極集電体 2A の両面に形成されていてもよいし、片面にのみ形成されていてもよい。

[0076] (負極集電体)

負極集電体 2A は、正極集電体 1A と同様である。具体的には、負極集電体 2A として、例えば、銀、パラジウム、金、プラチナ、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス、鉄等の金属およびそれらの合金、導電性樹脂等の導電材料を含むものを用いることができる。

[0077] (負極活物質層)

負極活物質層 2B は、負極活物質を含む。負極活物質層 2B は、導電助剤、固体電解質を含んでもよい。負極活物質層 2B に含まれてもよい導電助剤、固体電解質としては、図 1 に示す全固体二次電池 10 の負極層 2 に含まれてもよいものと同様のものを用いることができる。

[0078] (負極活物質)

負極活物質は、イオンを吸蔵・放出可能な化合物である。負極活物質は、正極活物質より卑な電位を示す化合物である。負極活物質としては、正極活物質と同様の材料を用いることができる。負極活物質の電位と正極活物質の電位とを考慮して、全固体二次電池 10 に用いる負極活物質及び正極活物質が決定される。

[0079] 図 3 に示す全固体二次電池 20 は、例えば、以下に示す方法により製造できる。

すなわち、上述した実施形態において作製した負極層 2 となるグリーンシートに代えて、以下に示す負極ユニットを用いること以外は、図 1 および図 2 に示す全固体二次電池 10 の製造方法と同様の方法により製造できる。

[0080] 負極ユニットは、上述した実施形態において作製した正極ユニットと同様

の手順で作製できる。具体的には、まず、PETフィルムなどの基材の上に、スクリーン印刷により負極活物質層2B用のペーストを印刷して乾燥し、負極活物質層2Bを形成する。次に、負極活物質層2Bの上に、スクリーン印刷により負極集電体2A用のペーストを印刷して乾燥し、負極集電体2Aを形成する。次に、負極集電体2Aの上に、スクリーン印刷により負極活物質層2B用のペーストを印刷して乾燥し、負極活物質層2Bを形成する。その後、PETフィルムを剥離することで、負極ユニットが得られる。負極ユニットは、負極活物質層2B、負極集電体2A、及び負極活物質層2Bが、この順で積層されたグリーンシートである。

[0081] 図3に示す全固体二次電池20においても、図1および図2に示す全固体二次電池10と同様に、式(1)で表される電解質を含む主相31と、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物からなる副相32とを含む固体電解質層3を有し、副相32が、負極層2と固体電解質層3との界面の一部に接して存在する。したがって、図3に示す全固体二次電池20も、図1および図2に示す全固体二次電池10と同様に、固体電解質層3中の副相32が、リチウムイオンの授受における反応の起点となるため、容量の大きいものとなる。

## 実施例

[0082] 「実施例1」

(固体電解質層のペーストの作製)

固体電解質層のペーストとして、以下に示す方法により第1ペーストと第2ペーストを製造した。

[0083] (第1ペースト)

$\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$  (式(1)中の $x$ は、0.5である) からなる粒子と、エチルセルロースとジヒドロターピネオールとをボールミルに加えて湿式混合し、 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$  (式(1)中の $x$ は、0.5である) からなる粒子を15体積%含む実施例1の第1ペーストを作製した。

[0084] (第2ペースト)

リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子としての平均粒径  $0.5\ \mu\text{m}$  の  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (三ホウ酸リチウム) からなる粒子に、エチルセルロースとジヒドロターピネオールとをボールミルに加えて湿式混合し、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子を 2 体積% 含む実施例 1 の第 2 ペーストを作製した。

[0085] (正極集電体ペーストの作製)

$\text{Ag}$  と  $\text{Pd}$  とをモル比で 8 : 2 ( $\text{Ag} : \text{Pd}$ ) の割合で含む  $\text{Ag-Pd}$  合金からなる粉末と、エチルセルロースとジヒドロターピネオールとをボールミルに加えて湿式混合し、実施例 1 の正極集電体ペーストを作製した。

(正極活物質層ペーストの作製)

コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) と、エチルセルロースとジヒドロターピネオールとをボールミルに加えて湿式混合し、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) 粒子を 15 体積% 含む実施例 1 の正極活物質層ペーストを作製した。

[0086] (負極層ペーストの作製)

$\text{Ag}$  と  $\text{Pd}$  とをモル比で 8 : 2 ( $\text{Ag} : \text{Pd}$ ) の割合で含む  $\text{Ag-Pd}$  合金からなる粉末と、エチルセルロースとジヒドロターピネオールとをボールミルに加えて湿式混合し、 $\text{Ag-Pd}$  粉末を 15 体積% 含む実施例 1 の負極層ペーストを作製した。

上記の各ペーストに使用したエチルセルロースはバインダーである。ジヒドロターピネオールは溶媒である。

[0087] (正極ユニットの作製)

PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムからなる基材上に、スクリーン印刷を用いて、正極活物質層ペーストを  $5\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥した。乾燥後の正極活物質層ペースト上に、スクリーン印刷を用いて、正極集電体ペーストを  $5\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥した。乾燥後の正極集電体ペースト上に、スクリーン印刷を用いて、正極活物質層ペーストを  $5\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥した後、基

材から剥離した。このことにより、正極活物質層と、正極集電体と、正極活物質層が、この順で積層された正極ユニットを得た。

[0088] (固体電解質層ユニットの作製)

PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムからなる基材上に、スクリーン印刷を用いて、第1ペーストを $20\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$ で10分間乾燥した。乾燥後の第1ペースト上に、スクリーン印刷を用いて、第2ペーストを $1\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$ で5分間乾燥した後、基材から剥離した。このことにより、第1ペーストを用いて作製したシートと、第2ペーストを用いて作製したシートとが積層された固体電解質層ユニットを得た。

[0089] (負極層となるグリーンシートの作製)

PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムからなる基材上に、スクリーン印刷を用いて、負極層ペーストを $5\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$ で5分間乾燥した後、基材から剥離した。このことにより、負極層となるグリーンシートを得た。

[0090] (全固体二次電池の作製)

正極ユニット4枚と、負極層となるグリーンシート4枚とを、固体電解質層ユニット挟むように、交互に積み重ねて積層体4となる積層シートを得た。このとき、積層シート内の固体電解質層ユニットにおける第2ペーストを用いて作製したシートが、負極層となるグリーンシートと向かい合うように配置した。また、積層シートの最上面および最下面が、固体電解質層ユニットとなるように積層した。また、正極ユニットが積層シートの一方の端面にのみ延出し、負極層となるグリーンシートが反対側の端面にのみ延出するように、ずらして積み重ねた。

[0091] 次に、作製した積層シートを一括して加圧し、ダイシング装置を用いて切断して積層チップを作製した。その後、積層チップを脱バインダー・焼成し、焼結体からなる実施例1の積層体を得た。脱バインダーでは、積層チップを大気雰囲気下 $500^{\circ}\text{C}$ で10時間積層体を加熱処理することで、積層チッ

プの脱バインダー処理を行った。焼成は、大気雰囲気下、 $900^{\circ}\text{C}$ で1時間行った。

次に、作製された積層体の互いに対向する側面に、Auスパッタ法により、第1外部端子および第2外部端子をそれぞれ形成した。

以上の工程により、図1に示す実施例1の全固体二次電池10を得た。

[0092] 「実施例2」

第2ペースト中のリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子の体積割合（体積％）を、実施例1の3倍にして固体電解質層ユニットを作製したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2の全固体二次電池10を得た。

[0093] 「実施例3」

第2ペースト中のリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子の体積割合（体積％）を、実施例1の15倍にして固体電解質層ユニットを作製したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例3の全固体二次電池10を得た。

[0094] 「実施例4」

第2ペースト中のリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子の体積割合（体積％）を、実施例1の0.5倍にして固体電解質層ユニットを作製したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例4の全固体二次電池10を得た。

[0095] 「実施例5」

リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子として、平均粒径 $0.2\mu\text{m}$ の $\text{Li}_3\text{BO}_3$ （三ホウ酸リチウム）からなる粒子を用いて第2ペーストを作製したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例5の全固体二次電池10を得た。

[0096] 「実施例6」

リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子として、平均粒径 $5\mu\text{m}$ の $\text{Li}_3\text{BO}_3$ （三ホウ酸リチウム）からなる粒子を用いて第2ペースト

トを作製したことと、第2ペースト中のリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子の体積割合（体積％）を実施例1の0.1倍にし、乾燥後の第1ペースト上に第2ペーストを10 $\mu$ mの厚みで塗布して固体電解質層ユニットを作製したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例6の全固体二次電池10を得た。

[0097] 「実施例7」

リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子として、平均粒径0.05 $\mu$ mの $\text{Li}_3\text{BO}_3$ （三ホウ酸リチウム）からなる粒子を用いて第2ペーストを作製したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例7の全固体二次電池10を得た。

[0098] 「実施例8」

負極層をCu/チタン酸リチウム（ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ）からなる構成に変更し、焼成雰囲気窒素を酸素雰囲気に変更したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例8の全固体二次電池10を得た。負極層の形成方法としては、以下の手順で行った。

まず、チタン酸リチウム粉末、エチルセルロース及びジヒドロターピネオールをボールミルに加えて湿式混合し、チタン酸リチウム粒子を15体積％含む第2の負極ペーストを作製した。次いで、Cu粉末、エチルセルロース及びジヒドロターピネオールをボールミルに加えて湿式混合し、Cu粒子を15体積％含む負極集電体ペーストを作製した。

次いで、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムからなる基材上に、スクリーン印刷を用いて、第2の負極層ペーストを5 $\mu$ mの厚みで塗布し、80℃で5分間乾燥した後、負極集電体ペーストを塗布し、5分間乾燥した後、第2の負極層ペーストを5 $\mu$ mの厚みで塗布し、80℃で5分間乾燥し、その後、基材から剥離した。このことにより、第2負極層／負極集電体層／第2負極層がこの順で積層された負極層を得た。

[0099] 「実施例9」

固体電解質層のペーストとして、第1ペーストの代わりに、実施例1の第

1ペーストと第2ペーストとを、 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ （式（1）中の $x$ は、0.5である）からなる粒子と、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子との体積比が100：1となるように混合したペーストを使用したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例9の全固体二次電池10を得た。

[0100] 「実施例10」

リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子として、平均粒径 $1\mu\text{m}$ の $\text{Li}_3\text{BO}_3$ （三ホウ酸リチウム）からなる粒子を用いて第2ペーストを作製したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例10の全固体二次電池10を得た。

[0101] 「実施例11」

リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子として、平均粒径 $3.0\mu\text{m}$ の $\text{Li}_3\text{BO}_3$ （三ホウ酸リチウム）からなる粒子を用いて第2ペーストを作製したこと以外は、実施例6と同様にして、実施例11の全固体二次電池10を得た。

[0102] 「実施例12」

リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子として、平均粒径 $3.2\mu\text{m}$ の $\text{Li}_3\text{BO}_3$ （三ホウ酸リチウム）からなる粒子を用いて第2ペーストを作製したこと以外は、実施例6と同様にして、実施例13の全固体二次電池12を得た。

[0103] 「実施例13」

第2ペースト中のリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子の体積割合（体積％）を、実施例1の10倍にして固体電解質層ユニットを作製したこと以外は、実施例1と同様にして、実施例13の全固体二次電池10を得た。

[0104] 「実施例14」

第2ペースト中のリチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子の体積割合（体積％）を、実施例1の11倍にして固体電解質層ユニットを

作製したこと以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 1 4 の全固体二次電池 1 0 を得た。

[0105] 「実施例 1 5」

リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子として、平均粒径  $0.05\ \mu\text{m}$  の  $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (三ホウ酸リチウム) からなる粒子を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして、第 2 ペーストを作製した。

次いで、固体電解質層ユニットの作製において、PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルムからなる基材上に、スクリーン印刷を用いて、第 1 ペーストを  $10\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥し、乾燥後の第 1 ペースト上に、スクリーン印刷を用いて、第 2 ペーストを  $1\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥した後、基材から剥離し、第 1 の固体電解質層ユニットの作製を行った。

次いで、第 1 ペーストを  $10\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥し、乾燥後の第 1 ペースト上に、スクリーン印刷を用いて、第 2 ペーストを  $1.25\ \mu\text{m}$  の厚みで塗布し、 $80^\circ\text{C}$  で 5 分間乾燥した後、基材から剥離し、第 2 の固体電解質層ユニットの作製を行った。

第 1 の固体電解層ユニットと、第 2 の固体電解層ユニットを、固体電解質層同士が向き合うように貼り付け、このことにより、厚み  $1\ \mu\text{m}$  の第 2 ペーストを用いて作製したシート、厚み  $20\ \mu\text{m}$  の第 1 ペーストを用いて作製したシート、厚み  $1.25\ \mu\text{m}$  の第 2 ペーストを用いて作製したシートが順に積層された第 3 の固体電解質層ユニットを得た。

さらに、第 3 の固体電解質層ユニットを、第 1 の固体電解質層ユニットが負極層となるグリーンシートと向かい合い、第 2 の固体電解質層ユニットが正極層となるグリーンシートと向かい合うように配置した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 1 5 の全固体二次電池 1 0 を得た。

[0106] 「実施例 1 6」

第 2 の固体電解層ユニットの、第 2 ペーストを  $1\ \mu\text{m}$  の厚みとした以外は、実施例 1 5 と同様にして、実施例 1 6 の全固体二次電池 1 0 を得た。

## [0107] 「実施例 17」

第2の固体電解層ユニットの、第2ペーストを $0.8\mu\text{m}$ の厚みとした以外は、実施例15と同様にして、実施例17の全固体二次電池10を得た。

## [0108] 「実施例 18」

第2の固体電解層ユニットの、第2ペーストを $0.7\mu\text{m}$ の厚みとした以外は、実施例15と同様にして、実施例18の全固体二次電池10を得た。

## [0109] 「比較例 1」

固体電解質層ユニットに代えて、以下に示す方法により作製した固体電解質層となる積層用シートを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、比較例1の全固体二次電池10を得た。

PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムからなる基材上に、スクリーン印刷を用いて、実施例1の第1ペーストを $20\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$ で10分間乾燥した後、基材から剥離した。このことにより、固体電解質層となる積層用シートを得た。

## [0110] 「比較例 2」

固体電解質層ユニットに代えて、以下に示す方法により作製した固体電解質層となるグリーンシートを用いたこと以外は、実施例1と同様にして、比較例2の全固体二次電池10を得た。

実施例1の第1ペーストと第2ペーストとを、 $\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4$ （式（1）中の $x$ は、 $0.5$ である）からなる粒子と、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物の粒子との体積比が $100:1$ となるように混合し、比較例2の固体電解質層のペーストを作製した。

そして、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムからなる基材上に、スクリーン印刷を用いて、固体電解質層のペーストを $20\mu\text{m}$ の厚みで塗布し、 $80^{\circ}\text{C}$ で10分間乾燥した後、基材から剥離した。このことにより、比較例2の固体電解質層となるグリーンシートを得た。

## [0111] 「比較例 3」

固体電解質として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、比較例3の全固体二次電池10を得た。

[0112] このようにして得られた実施例1～18比較例1～比較例3の全固体二次電池10について、負極層の構成を表1～表3に示す。

[0113] [表1]

|       | 負極層の構成 | 主相                                                             | 副相の存在箇所                | 固体電解質層中の副相の体積の割合(体積%) | 副相を形成する粒子径( $\mu\text{m}$ ) | 固体電解質を占める主相と副相の和(%) | 初期容量( $\mu\text{A}$ ) |
|-------|--------|----------------------------------------------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------------|---------------------|-----------------------|
| 実施例4  | AgPd   | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の界面の一部に接している | 0.5                   | 0.5                         | 100                 | 4                     |
| 実施例1  | AgPd   | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の界面の一部に接している | 1                     | 0.5                         | 100                 | 6                     |
| 実施例2  | AgPd   | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の界面の一部に接している | 3                     | 0.5                         | 100                 | 8                     |
| 実施例13 | AgPd   | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の界面の一部に接している | 10                    | 0.5                         | 100                 | 7                     |
| 実施例14 | AgPd   | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の界面の一部に接している | 11                    | 0.5                         | 100                 | 6                     |
| 実施例3  | AgPd   | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の界面の一部に接している | 15                    | 0.5                         | 100                 | 4                     |
| 比較例1  | AgPd   | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 副相が存在しない               | —                     | —                           | 100                 | 2                     |
| 比較例2  | AgPd   | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層全体に略均一に存在        | 1                     | 0.5                         | 100                 | 2                     |
| 比較例3  | AgPd   | $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | 固体電解質層と負極層の界面の一部に接している | 1                     | 0.5                         | 100                 | 5                     |

[0114]

[表2]

|       | 負極層<br>の<br>構成 | 主相                                                             | 副相の存在箇所                                               | 固体電解質<br>層中の副相の<br>体積割合<br>(体積%) | 副相を<br>形成する<br>粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 固体電解質を<br>占める主相と<br>副相の和<br>(%) | 初期<br>容量<br>( $\mu\text{A}$ ) |
|-------|----------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 実施例7  | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の<br>界面の一部に接している                            | 1                                | 0.05                                    | 100                             | 4                             |
| 実施例5  | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の<br>界面の一部に接している                            | 1                                | 0.2                                     | 100                             | 5                             |
| 実施例10 | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の<br>界面の一部に接している                            | 1                                | 1                                       | 100                             | 5                             |
| 実施例11 | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の<br>界面の一部に接している                            | 1                                | 3                                       | 100                             | 4.5                           |
| 実施例12 | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の<br>界面の一部に接している                            | 1                                | 3.2                                     | 100                             | 4.2                           |
| 実施例6  | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の<br>界面の一部に接している                            | 1                                | 5                                       | 100                             | 4                             |
| 実施例8  | LT0/Cu         | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の<br>界面の一部に接している                            | 1                                | 0.5                                     | 100                             | 4                             |
| 実施例9  | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層と負極層の<br>界面の一部に接している、<br>および固体電解質層全体に<br>略均一に存在 | 2                                | 0.5                                     | 100                             | 3                             |
| 比較例1  | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 副相が存在しない                                              | -                                | -                                       | 100                             | 2                             |
| 比較例2  | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$       | 固体電解質層全体に<br>略均一に存在                                   | 1                                | 0.5                                     | 100                             | 2                             |
| 比較例3  | AgPd           | $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ | 固体電解質層と負極層の<br>界面の一部に接している                            | 1                                | 0.5                                     | 100                             | 5                             |

[0115]

[表3]

|       | 負極層<br>の<br>構成 | 主相                                                       | 副相の存在箇所                      | 固体電解質<br>層中の副相の<br>体積の割合<br>(体積%) | 副相の割合<br>負極層界面/<br>正極層界面 | 副相を<br>形成する<br>粒子径<br>( $\mu\text{m}$ ) | 固体電解質を<br>占める主相と<br>副相の和<br>(%) | 初期<br>容量<br>( $\mu\text{A}$ ) |
|-------|----------------|----------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 実施例17 | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ | 固体電解質層と負極層の<br>界面の一部に接している   | 1                                 | 0.05                     | —                                       | 100                             | 4                             |
| 実施例15 | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ | 固体電解質層と正極負極層の<br>界面の一部に接している | 2.25                              | 0.8                      | 0.05                                    | 100                             | 3                             |
| 実施例16 | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ | 固体電解質層と正極負極層の<br>界面の一部に接している | 2                                 | 1                        | 0.05                                    | 100                             | 3.5                           |
| 実施例17 | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ | 固体電解質層と正極負極層の<br>界面の一部に接している | 1.8                               | 1.2                      | 0.05                                    | 100                             | 3.7                           |
| 実施例18 | AgPd           | $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ | 固体電解質層と正極負極層の<br>界面の一部に接している | 1.7                               | 1.5                      | 0.05                                    | 100                             | 3.8                           |

[0116] また、実施例1～18、比較例1～比較例3の全固体二次電池10について、以下に示す方法により、副相の存在箇所、固体電解質層中の副相の体積の割合（体積%）、副相の粒径（ $\mu\text{m}$ ）を求めた。その結果を表1～3に示

す。

[0117] 全固体二次電池 10 を切断して、断面を露出させ、クロスセクションポリッシャー（CP）により研磨断面を得た。全固体二次電池 10 は、積層体を積層面から見たときの第 1 外部端子と第 2 外部端子との間を、略中央部で切断するように切断した。そして、得られた断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて 5000 倍で観察し、10 視野の反射電子像を得た。

[0118] 得られた 10 視野の反射電子像のコントラストにより、正極層、負極層、固体電解質層中の主相と副相をそれぞれ判別した。

そして、固体電解質層中に副相が存在するか否かを確認した。さらに、固体電解質層中に副相が存在する場合には、その存在箇所が固体電解質層と負極層との界面の一部に接しているか否かを調べた。

[0119] また、固体電解質層中に副相が存在する全固体二次電池 10 について、各反射電子像をモノクロ画像に変換して二値化した。そして、各視野内の副相に相当する部分のピクセル数を測定し、それぞれ足し合わせた。次に、以下に示す式により、副相の体積割合をそれぞれの視野ごとに算出し、10 視野の平均値を副相の体積割合（体積％）とした。

副相の体積割合（体積％）＝（視野内の副相のピクセル数／視野内全体のピクセル数）× 100

[0120] また、固体電解質層中に副相が存在する全固体二次電池 10 において、上記の 10 視野の反射電子像それぞれについて、コントラストにより判別した副相を抽出し、それらの粒径の平均値を算出し、副相の粒径（ $\mu\text{m}$ ）とした。副相の断面形状が円形でない（断面視不定形である）場合、副相の長軸方向の径を粒径とした。

[0121] また、実施例 1～18、比較例 1～比較例 3 の全固体二次電池 10 について、以下に示す方法により、初期容量（ $\mu\text{A}$ ）を求めた。その結果を表 1～表 3 に示す。

（初期容量（ $\mu\text{A}$ ）の測定）

容量は放電容量であり、60℃の環境下において、10  $\mu\text{A}$  の定電流で 3

、9 Vの電池電圧になるまで定電流充電（CC充電）を行い、その後、10  $\mu$  Aの定電流で0 Vの電池電圧になるまで放電（CC放電）する工程を1サイクルとし、10サイクル工程を繰り返した後の10サイクル目の放電容量（ $\mu$  A h）を測定した。

[0122] 表1～表3に示すように、実施例118の全固体二次電池10は、固体電解質層に副相が含まれており、副相が負極層と固体電解質層との界面の一部に接して存在していることが確認できた。

また、実施例1～18の全固体二次電池10は、固体電解質層に副相が存在しない比較例1の全固体二次電池、および固体電解質層全体に副相が略均一に存在している比較例2の全固体二次電池と比較して、初期容量の大きいものであった。これは、実施例1～18の全固体二次電池10では、固体電解質層中の負極層との界面に、リチウムイオンの授受における反応の起点となる副相が存在していることによるものと推定される。

[0123] 特に、固体電解質層中の副相の体積の割合が1体積%である実施例1、および副相の体積の割合が3体積%である実施例2は、副相の体積の割合が0.5体積%である実施例4、副相の体積の割合が15体積%である実施例3と比較して、初期容量が大きいものであった。

[0124] また、固体電解質層中の副相の粒径が0.5  $\mu$  mである実施例1では、副相の粒径が0.2  $\mu$  mである実施例5、副相の粒径が0.05  $\mu$  mである実施例7と比較して、初期容量が大きいものであった。

また、固体電解質層中の副相の粒径が0.5  $\mu$  mである実施例1では、副相の粒径が5  $\mu$  mである実施例6、副相の粒径が1  $\mu$  mである実施例10と比較して、初期容量が大きいものであった。

## 産業上の利用可能性

[0125] 従来のものと比べて、安全性が高く、容量が多い全固体電池を提供することができる。

## 符号の説明

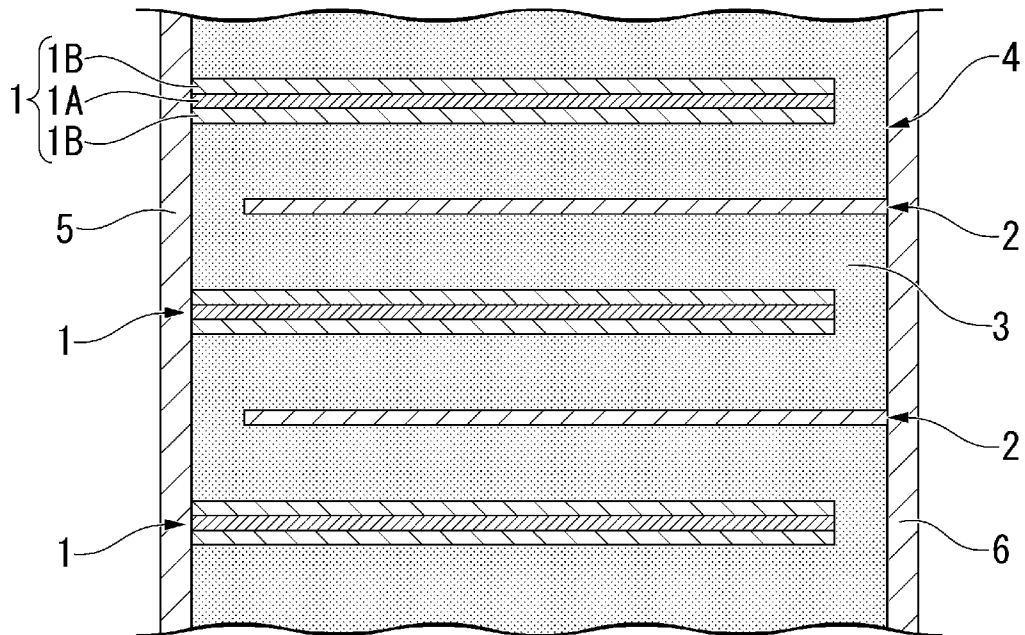
[0126] 1 正極層

- 1 A 正極集電体
- 1 B 正極活物質層
- 2、2 1 負極層
- 2 A 負極集電体
- 2 B 負極活物質層
- 3 固体電解質層
- 4 積層体
- 5 第 1 外部端子
- 6 第 2 外部端子
- 1 0、2 0 全固体二次電池
- 3 1 主相
- 3 2 副相

## 請求の範囲

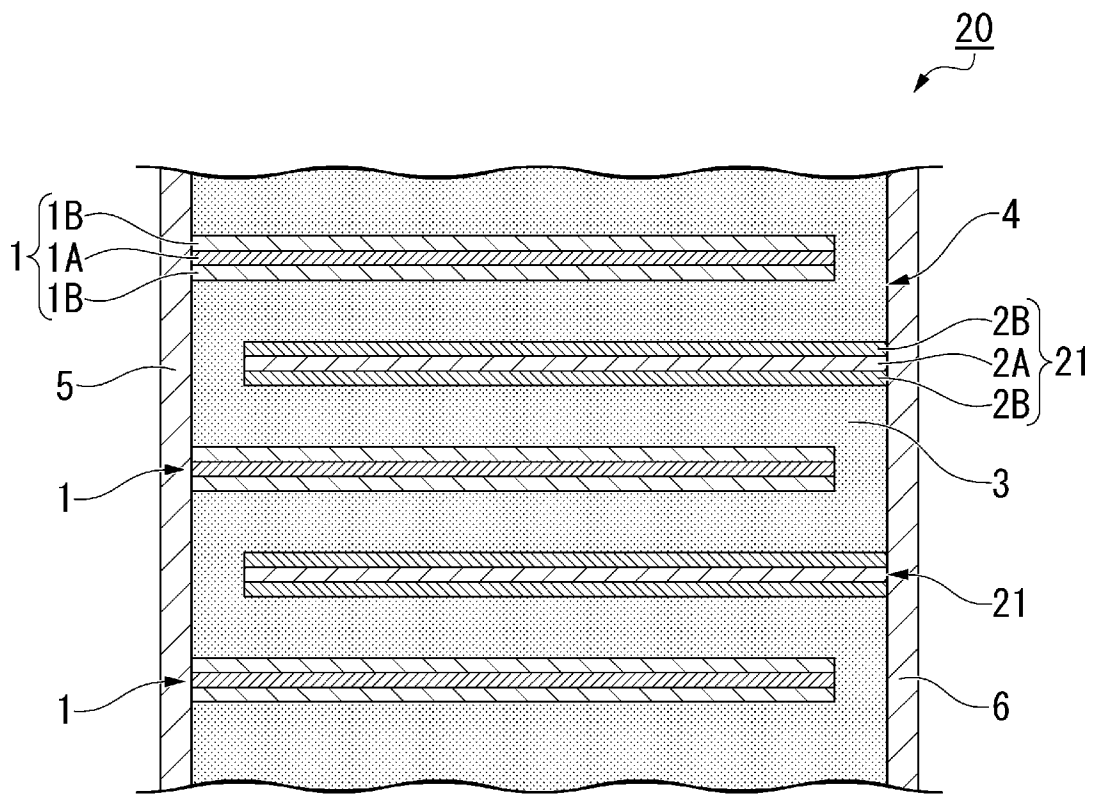
- [請求項1] 正極層と、負極層と、前記正極層と前記負極層との間に挟持された固体電解質層とを有する焼結体を備え、
- 前記固体電解質層は、下記式（１）で表される電解質からなる主相と、リチウムとホウ素と酸素を含むホウ素含有化合物からなる副相とを含み、前記副相の少なくとも一部が、前記負極層と前記固体電解質層との界面の一部に接していることを特徴とする、全固体二次電池。
- $$\text{Li}_{3+x}\text{Si}_x\text{P}_{1-x}\text{O}_4 \quad (1)$$
- （式（１）は  $0 < x < 1$  を満たす。）
- [請求項2] 前記固体電解質層中の前記副相の体積の割合が１体積％以上１０体積％以下である、請求項１に記載の全固体二次電池。
- [請求項3] 前記副相が、粒径  $0.1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$  の粒子から形成される、請求項１または請求項２に記載の全固体二次電池。
- [請求項4] 前記負極層と前記固体電解質層との界面の一部に接して存在する副相の割合が、前記正極層と前記固体電解質層との界面の一部に接して存在する副相の割合よりも多い、請求項１に記載の全固体二次電池。
- [請求項5] 前記固体電解質層における前記主相の体積と、前記副相の体積との和が９０体積％以上である、請求項１に記載の全固体二次電池。
- [請求項6] 前記負極層が、Ag、Pd、Au及びPtからなる群から選ばれるいずれかの金属を含む、請求項１～請求項３のいずれか一項に記載の全固体二次電池。

10



A cross-sectional view of a multi-layered structure. The structure consists of a central core (1) and two outer layers (3). The core (1) is composed of three layers: 1A (a central layer with diagonal hatching) and two outer layers (1B) with a different hatching pattern. The outer layers (3) are made of a porous material, indicated by a stippled pattern. A layer (31) is located between the core (1) and the outer layers (3). This layer (31) contains several particles (2) of varying sizes, some of which are embedded in the porous material. A layer (32) is located between the particles (2) and the outer layers (3).

[図3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/036679

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**H01M 10/0585**(2010.01)i; **H01B 1/06**(2006.01)i; **H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i;  
**H01M 10/0562**(2010.01)i

FI: H01M10/0585; H01B1/06 A; H01M4/134; H01M4/38 Z; H01M10/052; H01M10/0562

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)

H01M10/0585; H01B1/06; H01M4/134; H01M4/38; H01M10/052; H01M10/0562

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

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

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2018-113203 A (SEIKO EPSON CORP) 19 July 2018 (2018-07-19)                      | 1-6                   |
| A         | JP 2021-077592 A (RICOH CO LTD) 20 May 2021 (2021-05-20)                           | 1-6                   |
| A         | JP 2021-106147 A (IND TECH RES INST) 26 July 2021 (2021-07-26)                     | 1-6                   |
| A         | JP 2015-204215 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 16 November 2015 (2015-11-16)          | 1-6                   |
| A         | WO 2019/181909 A1 (TDK CORP) 26 September 2019 (2019-09-26)                        | 1-6                   |

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

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**25 November 2022**

Date of mailing of the international search report

**13 December 2022**

Name and mailing address of the ISA/JP

**Japan Patent Office (ISA/JP)  
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915  
 Japan**

Authorized officer

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/036679**

| Patent document<br>cited in search report |             |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-------------|----|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| JP                                        | 2018-113203 | A  | 19 July 2018                         | (Family: none)          |                                      |
| JP                                        | 2021-077592 | A  | 20 May 2021                          | (Family: none)          |                                      |
| JP                                        | 2021-106147 | A  | 26 July 2021                         | US 2021/0194049         | A1                                   |
|                                           |             |    |                                      | US 2021/0210745         | A1                                   |
|                                           |             |    |                                      | TW 202125887            | A                                    |
|                                           |             |    |                                      | CN 112993383            | A                                    |
|                                           |             |    |                                      | CN 113013380            | A                                    |
|                                           |             |    |                                      | TW 202125878            | A                                    |
|                                           |             |    |                                      | TW 1722747              | B                                    |
| JP                                        | 2015-204215 | A  | 16 November 2015                     | (Family: none)          |                                      |
| WO                                        | 2019/181909 | A1 | 26 September 2019                    | US 2020/0381774         | A1                                   |
|                                           |             |    |                                      | CN 111868991            | A                                    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                                                      |                                                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））<br>H01M 10/0585(2010.01)i; H01B 1/06(2006.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i;<br>H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0562(2010.01)i<br>FI: H01M10/0585; H01B1/06 A; H01M4/134; H01M4/38 Z; H01M10/052; H01M10/0562                                                                                                                                                                                                |                                                      |                                                               |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））<br>H01M10/0585; H01B1/06; H01M4/134; H01M4/38; H01M10/052; H01M10/0562<br>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<br>日本国実用新案公報 1922-1996年<br>日本国公開実用新案公報 1971-2022年<br>日本国実用新案登録公報 1996-2022年<br>日本国登録実用新案公報 1994-2022年<br>国際調査で利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<br>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<br>請求項の番号                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2018-113203 A（セイコーエプソン株式会社）19.07.2018（2018-07-19） | 1-6                                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2021-077592 A（株式会社リコー）20.05.2021（2021-05-20）      | 1-6                                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2021-106147 A（財団法人工業技術研究院）26.07.2021（2021-07-26）  | 1-6                                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | JP 2015-204215 A（住友金属鉱山株式会社）16.11.2015（2015-11-16）   | 1-6                                                           |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | WO 2019/181909 A1（TDK株式会社）26.09.2019（2019-09-26）     | 1-6                                                           |
| <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<br>“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<br>“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<br>“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）<br>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同一パテントファミリー文献 |                                                      |                                                               |
| 国際調査を完了した日<br>25.11.2022                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                      | 国際調査報告の発送日<br>13.12.2022                                      |
| 名称及びあて先<br>日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>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）<br>小森 重樹 4X 4145<br>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/JP2022/036679

| 引用文献 |             |    | 公表日        | パテントファミリー文献 |              |    | 公表日 |
|------|-------------|----|------------|-------------|--------------|----|-----|
| JP   | 2018-113203 | A  | 19.07.2018 | (ファミリーなし)   |              |    |     |
| JP   | 2021-077592 | A  | 20.05.2021 | (ファミリーなし)   |              |    |     |
| JP   | 2021-106147 | A  | 26.07.2021 | US          | 2021/0194049 | A1 |     |
|      |             |    |            | US          | 2021/0210745 | A1 |     |
|      |             |    |            | TW          | 202125887    | A  |     |
|      |             |    |            | CN          | 112993383    | A  |     |
|      |             |    |            | CN          | 113013380    | A  |     |
|      |             |    |            | TW          | 202125878    | A  |     |
|      |             |    |            | TW          | 1722747      | B  |     |
| JP   | 2015-204215 | A  | 16.11.2015 | (ファミリーなし)   |              |    |     |
| WO   | 2019/181909 | A1 | 26.09.2019 | US          | 2020/0381774 | A1 |     |
|      |             |    |            | CN          | 111868991    | A  |     |